

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

G. LOZES

Ingénieur Civil des Mines

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMAS DE LACUNES DANS LE NICKEL TREMPÉ AU MOYEN DE LA RÉSISTIVITÉ ET DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues publiquement le Décembre 1969, devant la commission d'examen

Membres du Jury:

Président : M. DAVOINE

Examineurs : MM. QUÉRÉ
JANOT
DEVIOT



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551920_0012

THIÈS

UDART & CLÉMENT
RELIEURS

11, Rue Sainte-Anne, 11
Tél. 52.80.09 - NANCY

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

G. LOZES

Ingénieur Civil des Mines

PREMIÈRE THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES AMAS DE LACUNES DANS LE NICKEL TREMPÉ AU MOYEN DE LA RÉSISTIVITÉ ET DE LA MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE.

DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenues publiquement le Décembre 1969, devant la commission d'examen

Membres du Jury :

Président : M. DAVOINE

Examineurs : MM. QUERÉ
JANOT
DEVIOT

THÈSES

Présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

G. LOZES

né le 10 octobre 1905 à Villers-devant-Morley

Monsieur le Docteur

DEUXIÈME THÈSE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES AMAS DE FACULES DANS LE
 MICHEL TREMPÉ AU MOYEN DE LA RÉSISTIVITÉ ET DE LA
 MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

TROISIÈME THÈSE : PROPOSITION ÉMISE PAR LA FACULTÉ



Seules les publications de la Faculté de 1905, devant la commission d'examen

Monsieur le Docteur

Reçu par :
 Le Docteur :
 Le Docteur :
 Le Docteur :
 Le Docteur :
 Le Docteur :

ANNEE SCOLAIRE 1969-1970

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens Honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULTProfesseurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHMORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MAL-LEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHLMaîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - Mlle MATHIEUProfesseurs

MM. ROUBAULT	Géologie	NEEL	Chimie Organique Indus.
VEILLET	Biologie Animale	GAYET	Physiologie
BARRIOL	Chimie Théorique	HADNI	Physique
BIZETTE	Physique	* BASTICK	Chimie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pédologie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	GARNIER	Agronomie
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	* CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	* GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	* CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	* WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul différ. & Intégral
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique expérim.	* GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	* DAVOINE	Physique (E.N.S.M.I.M.)
HEROLD	Chimie Minérale ind.	HORN	Physique (1er Cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	* ROCCI	Géologie
* MALAPRADE	Chimie	* Mme LUMER	Mathématiques
MANGENOT	Botanique	DELPUECH	Chimie Physique

N		Chimie Biologique
N		Mécanique Appliquée
N		Analyse Supérieure
N		Méthodes Mathématiques de la Physique
N		Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

Professeurs sans chaire

Mme	BASTICK	Chimie P.C. Epinal	MM. BALESDENT	Thermodynamique, Chimie
Mlle.	GUDEFIN	Physique		Appliquée (E.N.S.I.C.)
	VUILLAUME	Psychophysiologie	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
	FRENTZ	Biologie Animale	JANOT	Physique P.C. Epinal
	MARI	Chimie (I.S.I.N.)	CACHAN	Entomologie Appliquée (E.N.S.A.)
	AUROUZE	Géologie	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
	DEVIOT	Physique du Solide	MAINARD	Physique M.P.
	FLECHON	Physique P.C.	MARTIN	Chimie P.C.
Mlle	HUET	Mathématiques C.B.G.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mlle.	VIGNES	Métallurgie	PROTAS	Minéralogie
	JURAIN	Géologie C.B.G.		

Maîtres de Conférences

MM.	JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	MM. GERL	Physique (E.N.S.E.M.)
	RIVAIL	Chimie Appl. (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
	VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
	METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	GILORMINI	Mécanique (I.S.I.N.)
	PAIR	Mathématiques Appl.	N.....	Mécanique des Fluides (ISIN)
	BAUMANN	Physique 1er Cycle	N.....	Mathématiques
	DURAND	Physique	N.....	Mathématiques P.C.
	GRANGE	Physique (ISIN)	N.....	Mathématiques C.B.G.
	DEPAIX	Prob. & Stat.	N.....	Physiologie Animale
	BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N.....	Mathématiques M.P.
	CHAMBON	Exploit. Minière (Mines)	N.....	Chimie Organique
	HUSSON	Physique (ENSEM)	N.....	Chimie (ENSIC)
	WEISSLINGER	Physique	N.....	Mathématiques

Chargés d'Enseignements

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN - NOVERRAZ
OVAERT - RUYER - WEBER

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Physique du Solide de l'Ecole Nationale Supérieure de la Métallurgie & de l'Industrie des Mines de Nancy, sous la direction de Monsieur B. DEVIOT à qui j'exprime ma profonde gratitude pour les enseignements et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie Monsieur F. DAVOINE qui a bien voulu présider ce Jury ainsi que Messieurs Y. QUERE et C. JANOT qui ont accepté d'y participer.

Je tiens également à assurer Monsieur G. CHAMPIER de ma reconnaissance pour son enseignement et pour l'accueil qu'il m'a réservé dans ce Laboratoire.

Enfin, je tiens à remercier tous les chercheurs et les techniciens de l'aide qu'il m'ont souvent apportée et tout particulièrement Monsieur Stanislas SCHERRER qui, en d'innombrables occasions, m'a prodigué conseils et explications.

— : — : — : — : — : — : — :

INTRODUCTION

CHAPITRE I - OBJECTIFS DE L'ETUDE

CHAPITRE 1 - OBJECTIFS DE L'ETUDE	2
1.1 - ETAT DES RECHERCHES SUR LES LACUNES DANS LE NICKEL.	3
1.1.1 - Les méthodes utilisées.	3
1.1.2 - Les résultats obtenus sur le nickel.	6
1.2 - ORIENTATION DES RECHERCHES.	
1.2.1 - Nécessité d'une étude axée sur l'agglomération des lacunes.	8
1.2.2 - Méthodes d'études choisies.	9
<u>CHAPITRE 2 - LES OBSERVATIONS DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.</u>	11
2.1 - CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES.	12
2.1.1 - Méthode de trempe.	12
2.1.2 - Traitements de recuit.	12
2.2 - TECHNIQUES ET DISPOSITIFS UTILISES.	13
2.2.1 - Matériau utilisé - Mise en forme des échantillons.	13
2.2.2 - Dispositif de trempe.	14
2.2.3 - Dispositif de coupure du courant de chauffage. Mesure des vitesses de trempe.	15
2.2.4 - Mesure des températures - Estimation de la pureté des échantillons.	17
2.2.5 - Préparation et observations des lames minces.	20
2.3 - RESULTATS OBTENUS.	21
2.3.1 - Influence du revenu effectué après la trempe.	21
2.3.2 - Influence de la vitesse de trempe.	22
2.3.3 - Influence de la température de trempe et de la teneur en impuretés.	24

2.4 - BILAN DES RESULTATS - DEBUT D'INTERPRETATION.	25
2.4.1 - Influence de la vitesse de trempe.	25
2.4.2 - Inefficacité des revenus.	27
<u>CHAPITRE 3</u> - ETUDES PAR RESISTIVITE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE.	29
3.1 - DISPOSITIFS UTILISES - PROCEDURE EXPERIMENTALE.	30
3.1.1 - Dispositif de trempe.	
3.1.2 - Dispositif de mesures électriques.	31
3.1.3 - Procédure expérimentale.	32
3.2 - RESULTATS OBTENUS.	34
3.2.1 - Courbes isochrones.	34
3.2.2 - Courbes isothermes.	36
3.2.3 - Etudes de microscopie électronique.	37
3.3 - EXAMEN DES RESULTATS.	39
3.3.1 - Les stades de revenu.	39
3.3.2 - Comparaison des résultats obtenus par résistivité et microscopie.	41
<u>CHAPITRE 4</u> - L'AGGLOMERATION DES LACUNES PENDANT LA TREMPÉ.	44
4.1 - LES DIFFERENTS Puits DE LACUNES - LEUR EFFICACITE.	45
4.1.1 - Les modes de disparition des lacunes.	45
4.1.2 - L'efficacité des puits.	46
4.2 - CALCUL DES CONCENTRATIONS EN LACUNES ET BILACUNES A LA FIN DE LA TREMPÉ SI L'ON NEGLIGE LA FORMATION D'AMAS.	48
4.2.1 - Equations cinétiques utilisées.	49
4.2.2 - Essai de résolution générale.	50
4.2.3 - Résolution dans le cas $\bar{n} = +\infty$.	50
4.2.4 - Résolution approchée du cas général.	52
4.2.5 - Insuffisance de ce modèle de calcul.	53
4.3 - ETAT D'AGGLOMERATION DES LACUNES EN FIN DE TREMPÉ.	54
4.3.1 - Répartition et taille des amas.	54
4.3.2 - Nature des amas.	56
CONCLUSION	59
BIBLIOGRAPHIE	
TABLEAUX	
FIGURES	
PLANCHES	

— — — — —

Ce travail a été engagé dans le but de confirmer et de préciser, par des observations de microscopie électronique, l'interprétation de divers résultats obtenus après trempe sur du nickel par des techniques de résistivité.

L'étude a d'abord été menée uniquement au microscope électronique et a permis d'observer après une trempe des boucles de dislocations.

Par la suite, pour que les mesures de résistivité et les résultats de microscopie soient véritablement comparables, nous avons été conduits à mener de front ces deux techniques sur les mêmes échantillons.

Les résultats obtenus amènent à supposer l'existence d'une très forte agglomération des lacunes pendant une trempe. Un tel phénomène conduirait à la formation d'un nombre important de petits amas de lacunes, invisibles au microscope électronique.

CHAPITRE I

OBJECTIFS DE L'ETUDE.

1.1 - ETAT DES RECHERCHES SUR LES LACUNES DANS LE NICKEL.

Les recherches sur le comportement des lacunes dans le nickel n'ont commencé que depuis une dizaine d'années environ et, de ce fait, sont légèrement en retard sur des recherches analogues menées sur d'autres métaux cubiques à faces centrées tels que l'or ou l'aluminium. Ce retard est dû au fait que les travaux ont d'abord été entrepris sur les métaux qui semblaient se prêter le mieux aux investigations. Ainsi l'or et l'aluminium s'obtiennent à un degré de pureté élevé, ce qui ne peut que simplifier les phénomènes ; d'autre part, l'or, inoxydable, est facile à traiter thermiquement. Enfin, dans le cas du nickel, le caractère magnétique vient quelquefois compliquer les techniques expérimentales, notamment celles qui utilisent la résistivité.

Malgré ces différences, les méthodes d'études des lacunes dans le nickel sont très proches de celles utilisées pour les autres métaux, exception faite des mesures magnétiques qui, dans le cas présent, viennent renforcer les moyens habituels.

1.1.1 - Les méthodes utilisées.

L'étude des lacunes se décompose le plus souvent en deux parties : l'une est la création de ces défauts, l'autre est l'examen de leur élimination lorsque l'on fait subir à l'échantillon des traitements thermiques. Cette étude se fait en mesurant les variations d'une propriété physique sensible à la concentration en défauts lacunaires.

a) Examinons tout d'abord les méthodes de *création de lacunes*. On sait que, à l'équilibre thermodynamique à la température T , un métal contient des lacunes dont la concentration atomique est donnée par :

$$C = \exp \left(\frac{S_f}{k} \right) \exp \left(- \frac{E_f}{kT} \right)$$

S_f est l'entropie de formation de la lacune, E_f son énergie de formation et k la constante de Boltzmann. Le premier terme $\exp \frac{S_f}{k}$ est de l'ordre de quelques unités, E_f est une quantité de l'ordre de 1'électron-volt.

L'application numérique montre que, à la température ambiante, la concentration en lacunes est de l'ordre de 10^{-20} , ce qui est absolument indétectable par les méthodes de mesure actuelles. Par contre, cette concentration d'équilibre croît très vite avec la température et devient de l'ordre de 10^{-4} au point de fusion. Cette valeur est assez importante pour créer des anomalies dans certaines propriétés physiques, ce qui peut permettre la détection des défauts.

Une première méthode d'étude peut donc être d'effectuer, à haute température, des mesures susceptibles de révéler la présence des lacunes. En fait, en raison des conditions de température, ces mesures sont difficiles à réaliser car l'interprétation est rendue difficile étant donné qu'à l'effet dû aux défauts s'ajoute une contribution d'anharmonicité des vibrations du réseau. D'autre part, ces expériences faites à l'équilibre thermique ne permettent pas d'obtenir de renseignements sur la migration des défauts. C'est pourquoi on préfère le plus souvent faire une trempe : après avoir chauffé le métal pour créer des défauts, on le refroidit très rapidement jusqu'à une température suffisamment basse pour que les lacunes migrent très lentement et donc s'éliminent très lentement.

Les autres moyens de création de lacunes sont l'*irradiation* et l'*écrouissage*. On les emploie généralement à basse température pour éviter que les défauts ne s'éliminent pas aussitôt après leur formation. Il faut aussi noter que, pour une étude de défauts spécifiquement lacunaires, ces deux dernières techniques ont le désavantage de créer en même temps des quantités importantes d'interstitiels dont les effets sont parfois difficiles à séparer de ceux des lacunes, ce qui complique généralement l'interprétation des phénomènes observés.

Il semble donc que, pour étudier des phénomènes dus aux lacunes seules, la trempe soit le meilleur moyen de retenir des défauts à basse température. En fait, nous verrons qu'elle présente également des inconvénients : en particulier, c'est une technique difficilement contrôlable et qui a le désavantage, dans le cas du nickel, de ne retenir les défauts qu'en assez faible concentration.

Les méthodes permettant de détecter la présence des lacunes sont nombreuses. La plus utilisée est la résistivité. En effet, la présence de lacunes libres accroît la résistivité d'un métal et cet accroissement est proportionnel à leur concentration. On peut ainsi, par des mesures de résistance électrique à basse température, enregistrer des variations de concentration en lacunes de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} .

Des mesures de diffusion, de variations de volume, de variation de susceptibilité magnétique permettent également d'obtenir des renseignements sur la nature, les propriétés et la symétrie des défauts créés dans le métal.

Enfin, la microscopie électronique et la diffusion des rayons X aux petits angles peuvent renseigner sur les agglomérats formés par le regroupement des lacunes.

b) Les *traitements thermiques* des échantillons trempés, écrouis ou irradiés sont généralement des revenus isothermes effectués dans un domaine de température où les lacunes se déplacent assez vite pour que leur migration puisse être observée. Le domaine de température est préalablement déterminé par un revenu "isochrone" durant lequel l'échantillon est chauffé, pendant des intervalles de temps égaux, à des températures successivement croissantes.

Le comportement de la propriété mesurée pendant ces traitements permet théoriquement de déterminer l'énergie d'activation du processus de revenu et l'ordre de la cinétique. Si le revenu est dû à la migration d'un défaut simple, lacune ou bilacune, on peut alors connaître son "énergie de migration". Si le revenu met en jeu la migration simultanée des lacunes et des bilacunes⁽²⁹⁾, on peut théoriquement relier l'énergie d'activation mesurée aux énergies de migration et de liaison de ces défauts. L'étude des cinétiques de revenu peut renseigner, lorsqu'il y a migration des défauts vers des "puits", sur la nature de ces puits et sur leur concentration. Sur ce point, on voit qu'une telle étude est complémentaire des observations au microscope électronique.

1.1.2 Les résultats obtenus sur le nickel.

A l'heure actuelle, les paramètres fondamentaux régissant la formation et la migration des monolacunes et des agglomérats les plus simples commencent à être connus de façon assez précise.

Après les expériences de HOFFMAN⁽¹⁾, qui a obtenu une valeur de 2,9 eV pour l'énergie d'autodiffusion dans le nickel, un grand nombre d'expérimentateurs (références ⁽²⁾ à ⁽¹⁴⁾) ont obtenu par des méthodes assez différentes l'énergie de migration de la monolacune. Les résultats se trouvent compris entre 1,4 eV et 1,55 eV.

D'autre part, les revenus isochrones après trempe que MUGHRABI⁽¹³⁾ et SCHERRER⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾ ont suivis par résistivité, ont montré l'existence de deux stades de recuit de défauts ponctuels. L'un, compris entre 80° C et 150° C, est attribué par ces auteurs à la migration des bilacunes, l'autre, dans l'intervalle 200° C...400° C est relié, tout au moins pour sa première partie, au recuit des monolacunes. Enfin, au-delà de 500° C, SCHERRER note l'existence d'un troisième stade attribué au revenu d'amas de lacunes formés pendant les recuits déjà effectués et peut-être aussi pendant la trempe. Il trouve, dans ce stade, une énergie d'activation de 2,1 eV.

Ce dernier résultat est cohérent avec les expériences de BOURRET⁽²⁰⁾ qui a observé entre 500° C et 550° C la disparition d'amas de lacunes créés après irradiation et a donné pour ce processus une énergie d'activation de $2,2 \pm 0,2$ eV.

Après trempe, les observations d'amas de lacunes par microscopie électronique ne sont pas très nombreuses ; SMALLMAN⁽¹⁶⁾ a observé des boucles de dislocations parfaites, triangulaires ; MADER⁽¹⁷⁾ a obtenu une concentration faible de boucles parfaites correspondant à une concentration de lacunes de $3 \cdot 10^{-6}$; de même, GREENFIELD⁽¹⁸⁾ n'a observé que quelques boucles prismatiques. LORETTO⁽¹⁹⁾, par trempe dans l'huile depuis des températures proches du point de fusion, a observé des boucles parfaites et imparfaites ainsi que des tétraèdres de fautes d'empilement. Enfin LAIDLER⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾,

après trempe lente, a obtenu des cavités octaédriques contenant jusqu'à 10^7 lacunes.

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles sont encore moins nombreuses. MUGHRABI et SEEGER⁽¹³⁾ n'ont pu, par cette méthode, détecter d'amas de lacunes. Par contre BRIMHALL⁽²¹⁾⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ pense avoir ainsi mis en évidence des cavités après un recuit à 200°C d'échantillons trempés. La concentration de ces cavités était de 10^{14} à 10^{15} par centimètre cube. Notons encore que certains expérimentateurs ont obtenu des résultats quelque peu différents ; ainsi NAKAMURA⁽²³⁾, sur un matériau trempé d'assez faible pureté, a observé un accroissement de la magnétisation par simple vieillissement à l'ambiante. Il en déduit une valeur de 1,4 eV pour l'énergie de formation de la lacune. JÄGER⁽²²⁾, après trempe à l'eau, observe un stade de susceptibilité magnétique entre 80°C et 150°C ayant une énergie d'activation de 1,26 eV. Enfin, AST et DIEHL⁽¹⁵⁾, en suivant au cours de recuits la variation de la contrainte de cisaillement critique pour des monocristaux irradiés à 80°C , ont noté, à 400°C , un revenu suivant une cinétique du premier ordre avec une énergie d'activation de 2,28 eV qu'ils attribuent à la disparition d'agglomérats formés d'une dizaine de lacunes.

Si l'on essaye de chiffrer ces résultats en tenant compte de la valeur de l'énergie d'autodiffusion de 2,81 eV rapportée par SEEGER⁽²⁴⁾, il semble que l'on puisse tabler sur les valeurs suivantes des énergies et des entropies :

MONOLACUNE	BILACUNE
$E_F^1 = 1,35 \text{ eV} \dots 1,4 \text{ eV}$	$E_F^2 \neq 2,4 \text{ eV}$
$S_F^1 \neq 1,26 \text{ k}$	$S_F^2 \neq 3,2 \text{ k}$
$v_1 \exp \left(\frac{S_M^1}{k} \right) \sim 1,2 \cdot 10^{14}$	$v_2 \exp \frac{S_M^2}{k} \sim 2 \cdot 10^{13}$
Energie de liaison lacune-lacune $B \sim 0,3 \text{ eV}$	
Entropie de liaison lacune-lacune $\Delta S_2 \sim 1,4 \text{ k}$	

Dans le Tableau ci-dessus, ν_1 est la fréquence de vibration d'un atome premier voisin d'une lacune et ν_2 la fréquence de vibration d'un atome premier voisin des deux lacunes d'une bilacune. K est la constante de Boltzmann.

1.2 - ORIENTATION DES RECHERCHES.

1.2.1 - Nécessité d'une étude axée sur l'agglomération des lacunes.

L'examen attentif des résultats ci-dessus révèle que, en dépit du nombre d'études effectuées, un certain nombre de points demeurent mal expliqués.

Tout d'abord, il est remarquable que dans les expériences de SCHERRER⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾ et MUGHRABI⁽¹³⁾, l'amplitude des revenus décelés par la résistivité soit si faible. En effet, d'après cette amplitude, la concentration en lacunes libres, après trempe, serait de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} ; cette estimation est faite à l'aide de la valeur de $4 \mu\Omega\text{cm}$ par pour cent atomique de lacunes. Calculée par SEEGER⁽²⁵⁾, cette concentration représente moins du dixième de ce que devrait conserver une trempe idéale. La plus grande partie des lacunes libres (95 % environ) est donc perdue pendant le refroidissement mais l'important est de savoir si elle disparaît définitivement aux joints de grains, à la surface ou sur les dislocations ou bien si elle forme, déjà pendant la trempe, des agglomérats. La rapidité des revenus observés après la trempe donne à penser que la deuxième hypothèse est plausible, les amas jouant pendant les recuits le rôle de puits pour les lacunes; malheureusement, les boucles observées au microscope électronique sont trop peu nombreuses pour représenter les 9/10e de la concentration de départ et jouer un rôle pendant les recuits. Seules, peut-être, les cavités observées par BRIMHALL⁽²¹⁾ pourraient avoir une influence sur les revenus.

D'autre part, les impuretés contenues dans l'échantillon ont sans doute une grande importance. En effet, même pour les échantillons les plus purs, la concentration atomique d'impuretés n'est pas inférieure à 10^{-5} . On peut penser qu'une fraction non négligeable de ces impuretés doit avoir avec la lacune une interaction attractive susceptible d'entraîner la formation de complexes qui peuvent perturber les revenus et jouer le rôle

de germes pour la formation des amas. Il faut aussi noter que certaines impuretés interstitielles migrent très facilement dans le nickel. C'est le cas de l'hydrogène et du carbone. De très légères pollutions pendant la trempe peuvent alors fausser complètement l'interprétation des revenus car l'énergie de migration de l'hydrogène dans le nickel est de l'ordre de 0,5 eV, celle du carbone de l'ordre de 1,4 eV : la migration de ces défauts peut donc être facilement confondue avec celle des défauts lacunaires. Les expériences de MUGHRABI⁽¹³⁾ montrent bien l'influence de la pureté sur le comportement de la résistivité durant les revenus. En fait, on n'est pas toujours très sûr que le défaut qui migre au cours des recuits soit la lacune ou la bilacune plutôt que des complexes lacune-impureté.

De tous ces faits expérimentaux, il ressort bien que, pour donner une interprétation plus sûre des observations de résistivité, il convient d'être mieux renseigné sur l'agglomération des défauts ponctuels durant la trempe et les revenus en fonction de la vitesse de refroidissement et la concentration en impuretés.

1.2.2 - Méthodes d'études choisies.

Les méthodes les plus directes d'observations des amas de lacunes sont : la microscopie électronique et la diffusion des rayons X aux petits angles. La première technique est la plus fructueuse, la deuxième ne pouvant apporter de renseignements supplémentaires que dans le cas de très petites cavités. Nous avons donc utilisé uniquement la microscopie électronique pour détecter, après trempe et recuit, la présence des défauts. Nous avons employé plusieurs techniques de trempe pour tenter de relier nos observations à la vitesse de refroidissement. Ces manipulations ont été faites sur des échantillons dont la teneur en impureté était, approximativement, comprise entre $100 \cdot 10^{-6}$ et $500 \cdot 10^{-6}$.

D'autre part, nous avons trouvé difficile d'établir des comparaisons entre nos observations de microscopie et les résultats qu'ont obtenus différents auteurs par résistivité. En effet, pour être vraiment comparables, ces deux études doivent être menées sur des échantillons de puretés voisines, ayant subi des traitements identiques. Les différences que

l'on peut noter entre les résultats publiés sont du reste assez significatives. C'est pourquoi nous avons été conduits à effectuer une deuxième série d'expériences pour observer le comportement du même échantillon par résistivité électrique et par microscopie électronique.

CHAPITRE 2

LES OBSERVATIONS DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
-:-:-:-:-

2.1 - CHOIX DES METHODES EXPERIMENTALES.

2.1.1 - Méthodes de trempe.

Les types de trempe dont on dispose peuvent être classés en deux catégories suivant que le fluide refroidissant est liquide ou gazeux. Les fluides liquides les plus couramment utilisés sont l'eau, l'eau salée, les huiles de silicones, le mercure. Certains expérimentateurs ont même employé le gallium ou l'étain fondus. Le choix des fluides gazeux est beaucoup plus restreint dans la mesure où l'on désire employer un gaz bon conducteur de la chaleur qui ne réagisse pas chimiquement avec le métal à tremper. En fait, seul l'hélium évacue suffisamment bien la chaleur tout en diffusant très peu dans les métaux habituels, tout au moins à notre connaissance. Le chauffage des échantillons peut se faire par effet Joule, soit au moyen d'un four disposé au-dessus du liquide de trempe.

Dans nos expériences, l'échantillon a toujours été chauffé par effet Joule et trempé par coupure du courant. Nous avons choisi d'utiliser les méthodes de trempe suivantes :

- trempe en atmosphère d'hélium à 20° C,
- trempe en atmosphère d'hélium à - 196° C,
- trempe dans l'huile de silicones à 20° C.

Les deux premières méthodes ont l'avantage d'être propres, reproductibles et de ne faire subir à l'échantillon aucun choc mécanique. La troisième méthode ne possède pas au même degré ces qualités mais a l'intérêt, comme nous le verrons, d'être plus rapides.

2.1.2 - Traitements de recuit.

Ces traitements sont de deux sortes. Un premier type de recuit à haute température est effectué avant la trempe. Son but est d'éliminer l'écrouissage introduit dans l'échantillon par le laminage et les diverses opérations préliminaires. Au contraire, après la trempe, les revenus sont faits à des températures beaucoup plus basses car le but généralement recherché est alors de faire migrer les lacunes sans détruire les agglomérats

qu'elles peuvent former. Nous avons choisi d'effectuer ces traitements en chauffant l'échantillon par effet Joule. Ce mode de chauffage a l'intérêt d'éviter toute manipulation de l'échantillon aussi bien lorsqu'il s'agit d'effectuer les recuits que lorsqu'on veut porter le spécimen à la température de trempe.

2.2 - TECHNIQUES ET DISPOSITIFS UTILISES.

2.2.1 - Matériau utilisé - Mise en forme des échantillons.

Le métal utilisé est du nickel de bonne pureté fourni par *MATERIALS RESEARCH CORPORATION* sous la forme de rubans laminés de 25 mm de large et de 15 μ d'épaisseur.

D'après l'analyse donnée par le fournisseur, les impuretés principales sont le carbone (17.10^{-6}), l'oxygène (18.10^{-6}) et le fer (12.10^{-6}). Nous avons aussi utilisé un matériau plus pur fourni par le *CENTRE d'ETUDES NUCLEAIRES de Grenoble* livré sous forme de barreaux que nous avons laminés jusqu'à une épaisseur de 25 microns. Le laminoir dont nous disposions ne nous a pas permis de parvenir, dans de bonnes conditions, à des épaisseurs inférieures.

Pour augmenter les vitesses de trempe, nous avons été conduits à utiliser également des échantillons d'épaisseur 10 microns. Nous les avons obtenus à partir de rubans de 15 microns par dissolution anodique dans une solution contenant 15% d'acide perchlorique et 85% de butylcellosolve, sous une tension de 10 volts. Nous avons eu ainsi à notre disposition des échantillons d'épaisseur 25 microns, 15 microns et 10 microns ce qui, associé aux différentes méthodes de trempe utilisées, nous a permis d'obtenir une gamme assez étendue de vitesses de refroidissement.

Le chauffage des spécimens étant réalisé par effet Joule, nous avons été conduits à leur donner les dimensions suivantes : longueur 60 à 70mm, largeur 1mm, ceci quelle que soit l'épaisseur. Ces dimensions permettent de se limiter à des intensités de courant de quelques ampères pour porter les échantillons à 1400° C ; d'autre part, elles sont telles que des mesures de résistivité peuvent être faites avec une bonne précision. Comme

sous le verre par la suite, de telles mesures sont effectuées systématiquement avant la trempe pour apprécier l'état de pureté et de recristallisation du métal.

La largeur des échantillons, un millimètre, doit être la plus uniforme possible. Si ce n'est pas le cas, on ne peut pas obtenir, lors du chauffage, une répartition de température homogène d'un bout à l'autre du spécimen. C'est pourquoi, pour découper les rubans de nickel, nous avons utilisé une guillotine double, formée de deux lourds couteaux très affûtés en acier trempé, séparés de 1 millimètre. Les échantillons sont ensuite soudés par point à l'extrémité des amenées de courant du porte-échantillon représenté sur la figure (I). Ce porte-échantillon est muni de deux autres passages électriques que l'on relie à deux "prises de potentiel" soudées sur le ruban. Ces prises de potentiel qui sont des fils de nickel de 5/100e de millimètre de diamètre permettent d'effectuer les mesures de résistivité.

L'échantillon ainsi fixé sur son support peut alors être introduit dans le dispositif de trempe.

2.2.2 - Dispositif de trempe.

Nous avons voulu construire un seul appareil de trempe pour mettre en oeuvre les trois méthodes de refroidissement envisagées. Cet appareil est représenté sur la figure II. Il est constitué de deux parties :

- une bride circulaire rigidement fixée sur un bâti, traversée par trois tubes. Les deux tubes latéraux sont reliés respectivement au dispositif de pompage et à une bouteille d'hélium gazeux. Le tube central, entouré d'une bobine, contient une masselotte de fer doux soudée à une tige. Au bout de cette tige est fixé le porte-échantillon. L'ensemble masselotte-tige est maintenu en position par un ressort qui travaille en compression.

- une deuxième bride, scellée à un récipient cylindrique de verre pyrex, peut être appliquée hermétiquement contre la précédente. Au fond du récipient se trouve le fluide de trempe qui est de l'huile de silicones DC 704.

Il suffit donc, pour plonger l'échantillon dans l'huile, d'alimenter électriquement la bobine. Pour éviter des vibrations, nous avons uti-

lisé une tension continue de 220 volts obtenue par redressement et filtrage du secteur. Si l'on interrompt le courant, l'ensemble remonte et l'on peut sans aucune autre manipulation de l'échantillon effectuer le revenu après trempe.

La bride supérieure est percée de quatre passages électriques. Deux d'entre eux sont reliés par des tresses flexibles aux bornes de chauffage du support-échantillon. Les deux autres passages électriques sont reliés par des fils de cuivre fin aux prises de potentiel.

Nous avons préféré porter l'échantillon à la température de trempe sous atmosphère d'hélium plutôt que sous vide. On évite ainsi de vaporiser le métal lorsqu'il est porté à haute température, ce qui pourrait conduire lors du chauffage à une rupture de l'échantillon. D'autre part, cela protège quelque peu le spécimen de la pollution que peut entraîner le dégazage de l'huile de silicones. Les trempes dans l'hélium se font plus simplement puisqu'il suffit de couper le courant de chauffage. Le gaz peut être porté à -196°C en plongeant le récipient de verre dans un dewar contenant de l'azote liquide.

2.2.3 - Dispositif de coupure du courant de chauffage - Mesure des vitesses de trempe.

Si, lors des trempes dans l'hélium, l'instant de la coupure du courant est arbitraire, il n'en est pas de même dans le cas des trempes dans l'huile. Il doit être au contraire réglé de façon précise par rapport à l'instant où l'échantillon pénètre dans le fluide refroidissant. Nous avons utilisé deux méthodes.

Tout d'abord, nous avons disposé dans l'appareil, à la hauteur du support-échantillon, un petit récipient contenant du mercure et solidaire de la bride supérieure. Nous avons fixé sur le support-échantillon deux tiges, chacune reliée électriquement à une amenée de courant de sorte qu'elles pénètrent ensemble dans le mercure lorsque l'échantillon affleure la surface de l'huile. On réalise ainsi un court circuit entre les bornes de chauffage de l'échantillon à l'instant où celui-ci pénètre dans l'huile. Cette méthode

présente plusieurs inconvénients.

Tout d'abord on n'est pas très sûr de sa reproductibilité : en effet, quand on change l'échantillon, il est difficile de souder le nouveau ruban exactement dans la même position que le précédent et cela oblige à effectuer un nouveau réglage de niveau de mercure. De plus, même si ce réglage est correct, il n'est pas certain qu'il reste valable au moment de la trempe à cause de la dilatation thermique de l'échantillon. D'autre part, on n'est pas certain d'obtenir la meilleure trempe possible en coupant le courant à l'instant où la partie inférieure du spécimen pénètre dans l'huile. Enfin, ces deux difficultés sont aggravées par le fait qu'avec cette méthode de coupure du courant nous n'avons pas pu mesurer la vitesse de trempe.

Par la suite, nous avons changé de méthode en coupant le courant par un relais extérieur à l'appareil de trempe. Le dispositif électrique utilisé est représenté sur la figure (III). La bobine qui déclenche la descente de l'échantillon dans l'huile est alimentée en même temps qu'une tension s'établit aux bornes d'un circuit résistance-capacité. Lorsque la tension aux bornes de la capacité est suffisante pour rendre conductrice la diode Zener, un relais fonctionne et fait chuter le courant qui traverse l'échantillon jusqu'à une valeur constante, de l'ordre de quelques milliampères. La tension aux bornes des prises de potentiel est en même temps enregistrée sur l'entrée verticale d'un oscillographe cathodique. Le courant étant constant, cette tension est proportionnelle à la résistance de l'échantillon et constitue une mesure de la température. Le circuit résistance-capacité est réglé de manière à obtenir la vitesse de trempe la plus élevée possible.

Lors des trempes à l'huile, nous avons obtenu des courbes de refroidissement sensiblement linéaires. Avec des plaquettes de 10 microns, la vitesse est de l'ordre de $100\ 000^{\circ}\text{C/seconde}$ (fig. IV). Ce dispositif permet aussi la mesure des vitesses de refroidissement dans l'hélium mais, dans ce cas, on peut aussi estimer, par le calcul, la vitesse initiale de

trempe par la formule :

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_0 = \frac{V.I}{J.N.c_p}$$

$V.I$ est la puissance à fournir pour maintenir l'échantillon à la température de trempe, c_p la capacité calorifique molaire à pression constante à la même température, N est nombre de moles contenues dans le volume d'échantillon situé entre les prises de potentiel. Ce calcul conduit à des résultats en bon accord avec les valeurs mesurées. Dans ce cas, les courbes de refroidissement sont exponentielles.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus pour les vitesses de trempe en fonction de l'épaisseur des échantillons, de la nature du milieu de trempe et de sa température.

EPAISSEUR	MILIEU DE TREMPE	TEMPERATURE FINALE DE TREMPE	VITESSE INITIALE
15 μ	Hélium	ambiante	5.10^3 °/sec
15 μ	Hélium	- 196° C	1.10^4 °/sec
10 μ	Hélium	ambiante	1.10^4 °/sec
25 μ	Huile	ambiante	1.10^4 °/sec
10 μ	Hélium	- 196° C	2.10^4 à $2,5.10^4$ °/sec
15 μ	Huile	ambiante	* $> 3.10^4$ °/sec
10 μ	Huile	ambiante	10^5 °/sec

* Vitesse estimée, non mesurée (coupure du courant par court-circuit)

2.2.4 . Mesure des températures - Estimation de la pureté des échantillons.

Pour pouvoir connaître la température de l'échantillon lors des différents recuits, nous avons déterminé, pour chaque spécimen, un état

l'essai "résistance électrique-température". Dans ce but, nous avons effectué des mesures de résistivité électrique en supposant valable la règle de Matthiessen pour les températures supérieures au point d'ébullition de l'azote liquide dans les conditions normales soit, à peu près, 78° K. Cette règle considère la résistivité ρ d'un métal à la température T comme la somme de trois termes : $\rho_o(T)$, ρ_i et ρ_d , le terme $\rho_o(T)$ est la résistivité du cristal parfait à la température T , ρ_i est l'excès de résistivité dû à la présence des impuretés, ρ_d enfin est un terme dû aux imperfections du réseau cristallin.

Une fois l'échantillon mis en place dans le dispositif de trempe, dès qu'un vide secondaire a été obtenu dans l'appareil, le ruban de nickel est porté à 1200° C environ, pendant une heure, sous atmosphère d'hélium. Cette température est déterminée au pyromètre. Après ce recuit destiné à éliminer l'écrouissage des rubans laminés, on effectue deux mesures de résistance électrique, l'une à la température ambiante, l'autre en plongeant le ruban dans l'azote liquide.

Ces mesures sont réalisées en faisant passer dans le spécimen un faible courant continu (de l'ordre de 50 mA) ; on mesure alors la tension aux bornes des prises de potentiel soudées sur l'échantillon et aux bornes d'une résistance étalon placée en série au moyen d'un potentiomètre CAMBRIDGE. La courbe $\rho_o(T)$ étant connue entre 20° K et 1650° K, on peut alors déterminer le "facteur géométrique" de l'échantillon qui est le rapport

$$k = \frac{R_{\text{ambiante}} - R_{\text{azote}}}{\rho_{\text{ambiante}} - \rho_{\text{azote}}} \quad \text{par la formule} \quad k = \frac{R_{\text{ambiante}} - R_{\text{azote}}}{\rho_o_{\text{ambiante}} - \rho_o_{\text{azote}}}$$

La résistivité vraie ρ_{azote} à la température de l'azote liquide est alors donnée par le rapport R_{azote}/k et la différence $\rho_{\text{azote}} - \rho_o_{\text{azote}}$ donne la valeur de $\rho_i + \rho_d$.

En fait, on préfère généralement suivre les variations de $\rho_i + \rho_d$ en considérant le rapport

$$\eta = \frac{R(22^\circ\text{C})}{R(\text{azote})} = \frac{\rho_{22^\circ\text{C}}}{\rho(\text{azote})} = 1 + \frac{\rho_o(22^\circ\text{C}) - \rho_o(\text{azote})}{\rho(\text{azote})}$$

L'échantillon est ensuite recuit, de nouveau, à la température de trempe de manière à stabiliser le facteur géométrique k et aussi pour obtenir le meilleur état cristallographique possible du spécimen. En pratique, le premier recuit effectué, une heure à 1200°C , suffit le plus souvent pour parvenir à ces résultats. On peut alors penser que ρ_d est devenu négligeable devant ρ_i et que le rapport η fournit une estimation de la pureté du métal. On établit enfin l'étalonnage résistance-température d'après la relation :

$$R(t) = k (\rho_o(T) - \rho_o(\text{azote})) + R(\text{azote})$$

Cet étalonnage peut alors être utilisé pour porter l'échantillon à la température de trempe et pour effectuer les revenus.

Cette méthode admet, nous l'avons vu, la validité de la règle de Matthiessen. On estime généralement qu'elle est bien vérifiée pour les températures supérieures au quart de la température de Debye, c'est-à-dire 110°K pour le nickel⁽²⁶⁾. Une autre étude⁽²⁷⁾ a permis de vérifier que $\rho_i + \rho_d$ ne varie que très faiblement avec la température au-dessus de 78°K .

Une autre limitation théorique survient dans le cas des échantillons les plus minces. En effet, à la température de l'azote liquide, le libre parcours moyen de l'électron devient important et n'est plus négligeable devant l'épaisseur de l'échantillon. Des lignes de courant arrivent alors à la surface du spécimen, ce qui diminue la valeur du courant que l'on mesure et augmente artificiellement la valeur de résistivité que l'on détermine. Le rapport de la résistivité ρ ainsi mesurée à celle que l'on aurait déterminée sur un échantillon massif, ρ_M , serait de la forme⁽²⁸⁾ :

$$\frac{\rho}{\rho_M} = 1 + \frac{3\ell}{8d}$$

ℓ étant le libre parcours moyen de l'électron à la température de la mesure et d l'épaisseur de l'échantillon.

Nous avons évalué ℓ à l'aide de la théorie de l'électron libre en supposant que l'électron a l'énergie de Fermi. Nous avons obtenu pour ℓ environ un micron à 80°K et un dixième de micron à l'ambiante. On voit que,

pour une épaisseur de 10 microns, la correction est faible à la température ambiante mais est de l'ordre de 5% pour les mesures effectuées à 80° C. En fait, sur des échantillons de même provenance, nous n'avons pas observé de différences significatives entre les mesures faites sur des rubans de 10 microns et sur les rubans de 25 microns. Il est vraisemblable que λ doit être nettement plus petit que la valeur calculée ou bien que les électrons subissent à la surface des réflexions spéculaires, ce qui ne modifierait que très peu la longueur des lignes de courant et donc la résistance de l'échantillon.

2.2.5 - Préparation et observations des lames minces.

Les lames minces sont obtenues par dissolution anodique dans un bain électrolytique, composé de 15% d'acide perchlorique et de 85% d'éther monobutylique de l'éthylène glycol (butylcellosolve). L'amincissement est fait en cellule à une température de - 10° C sous une tension de 10 volts. Nous avons utilisé deux cathodes planes, en acier inoxydable. A l'issue des opérations de trempe et de revenu, le spécimen est récupéré et dégraissé dans l'acétone. Il reste fixé sur son support; pour éviter une attaque préférentielle aux soudures, celles-ci sont recouvertes d'un vernis isolant.

L'échantillon est alors introduit horizontalement dans l'électrolyte entre les deux cathodes.

Après l'amincissement, les lames tombées au fond de la cellule sont récupérées sur des grilles porte-objet, rincées dans l'alcool et l'acétone puis observées par transmission avec un microscope JEM 7 travaillant sous 100 kilovolts.

La pollution de la surface de l'échantillon par l'huile du bain de trempe rend souvent l'amincissement difficile. Aux endroits pollués se produit un dégagement gazeux important qui conduit à une attaque et non à un polissage. Heureusement, la pollution est généralement superficielle et ce dégagement cesse assez rapidement.

Notons enfin que l'électrolyte doit être renouvelé assez souvent sous peine d'obtenir des lames minces attaquées. Les courbes portées sur la figure V représentent l'intensité du courant d'électrolyse en fonction

de la tension appliquée dans le cas d'un électrolyte neuf et d'un électrolyte usagé ; on remarque que le palier de polissage est fortement réduit dans le deuxième cas et que l'intensité du courant d'électrolyse est plus forte.

2.3 - RESULTATS OBTENUS.

Nous avons effectué des trempes sur les échantillons d'épaisseur 10 microns, 15 microns et 20 microns, en utilisant les méthodes de refroidissement décrites, pour étudier l'influence sur l'agglomération des lacunes des paramètres suivants : vitesse de trempe, température initiale de trempe, teneurs en impuretés, température de recuit après trempe.

2.3.1 - Influence du revenu effectué après la trempe.

Pour savoir si, dans nos expériences, il nous était possible de déceler des différences entre l'état d'un échantillon trempé et l'état du même échantillon trempé et recuit, nous nous sommes d'emblée placés dans les conditions de revenu qui nous semblaient devoir entraîner l'agglomération du plus grand nombre de lacunes possible. Nous avons observé au microscope électronique des échantillons bruts de trempe puis les mêmes échantillons recuits après trempe pendant une heure à 350°C sous atmosphère d'hélium ; en effet, sur les courbes isochrones obtenues par SCHERRER⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾, cette température se situe au delà du stade de revenu des lacunes et, d'autre part, elle n'est certainement pas assez élevée pour entraîner l'éclatement des amas puisque LORETTO⁽¹⁹⁾ a pu observer des boucles de dislocation et des tétraèdres de fautes d'empilement après des recuits analogues. Enfin, la durée de ce recuit, une heure, est très supérieure aux temps de revenu observés par résistivité, ce qui laisse à penser que l'agglomération devrait être totale.

Pour notre part, quelle que soit la vitesse de trempe, nous n'avons pas pu déceler de différence entre l'état trempé et l'état trempé puis recuit : lorsque nous n'observons pas d'amas après la trempe, nous n'en observons pas, de façon significative, après le revenu. Lorsque nous en observons après la trempe, il ne nous est pas possible de conclure à une modification de nature, de taille ou de concentration des amas par le fait

du recuit. Cela ne signifie pas forcément, pour deux raisons, que le revenu ait été inefficace. Tout d'abord, la répartition des amas observés dans une même lame mince est très hétérogène ; cela rend difficile l'évaluation des différences de concentration et de taille des amas entre deux lames différentes. D'autre part, dans le cas des trempes dans l'huile, l'huile de silicones réagit assez souvent avec l'échantillon, ce qui rend l'amincissement difficile et abaisse la qualité des lames obtenues. La limite de résolution pratique n'est plus alors que 50 Å ou 60 Å, ce qui interdit l'observation des petits amas.

2.3.2 - Influence de la vitesse de trempe.

En dépit des faits exposés dans le paragraphe précédent, nous avons systématiquement, dans la suite de cette étude, fait suivre les trempes d'un recuit de une heure à une température comprise entre 300 et 350° C, espérant tout de même ainsi avoir un maximum d'amas détectables. En raison de l'hétérogénéité des concentrations observées, nous rapportons toujours les observations quantitatives faites dans les zones où la densité des amas est la plus forte. Les résultats concernant l'influence de la vitesse de trempe sont résumés dans le Tableau I.

a) Vitesse de trempe 5 000° C/seconde.

Même en effectuant des trempes depuis des températures proches du point de fusion, nous n'avons jamais, pour cette vitesse de refroidissement, décelé d'amas de lacunes au microscope électronique.

b) Vitesse de trempe 10 000° C/seconde.

Ces trempes, effectuées dans l'huile avec des échantillons de 25 microns ou dans l'hélium gazeux à -196° C avec des échantillons de 15 microns ont donné peu de résultats. Seuls quelques spécimens trempés dans l'hélium ont révélé la présence de points noirs (photo I) dont nous n'avons pu déterminer la nature avec certitude. Il pourrait s'agir de cavités mais la faible reproductibilité de ces observations donne à penser que l'on peut aussi être en présence de précipités par suite d'une pollution accidentelle de ces échantillons. La taille de ces défauts est comprise entre 50 Å et 200 Å environ. Leur concentration atomique, indépendamment de leur taille,

est de l'ordre de 6.10^{-11} .

c) Vitesse de trempe 20 000° C/seconde.

Cette vitesse est obtenue par trempe, dans l'hélium refroidi, d'échantillons de 10 microns d'épaisseur. Cette méthode a permis d'observer des amas de lacunes. Les résultats seront rapportés en détail au Chapitre 3 car, dans ce cas, les observations de microscopie ont été précédées d'études de résistivité.

d) Vitesses de l'ordre de 30 000 à 40 000° C/seconde.

Nous avons trempé dans l'huile des échantillons de 15 microns en coupant le courant par la méthode du court-circuit. Pour toutes les températures de trempe étudiées comprises entre 1250° C et 1400° C nous avons observé au microscope des amas de lacunes sous la forme de boucles de dislocations parfaites (vecteur de Burgers $\vec{b} = \frac{1}{2} \langle 110 \rangle$) situées dans les plans cristallographiques (111). Elles présentent le contraste classique en "double arc" (photos 2, 3). La direction de la frange blanche est parallèle à la projection sur le plan de la lame d'une direction $\langle 110 \rangle$ orthogonale au vecteur de Burgers⁽⁴¹⁾.

La concentration atomique de ces boucles est de l'ordre de 10^{-10} , leur diamètre moyen est 400 Å. La concentration atomique locale de lacunes agglomérées correspondante est proche de 5.10^{-6} .

e) Vitesse de trempe 100 000° C/seconde.

Nous avons effectué sur des échantillons de 10 microns, en utilisant le dispositif de coupure de courant décrit figure III, des trempes beaucoup plus rapides dont la vitesse n'est pas inférieure à 10^5 °/seconde. Les spécimens ont été observés au microscope soit dans l'état brut de trempe soit après revenu à 350° C. Dans les deux cas, on n'a pu déceler qu'une très faible concentration de boucles. Par contre, la densité de dislocations est forte, le plus souvent de l'ordre de 10^9 dislocations par centimètre carré (photo 4).

Il semble que cette fois le choc thermique du refroidissement qui s'ajoute au choc mécanique causé par la pénétration dans l'huile ne soit

beaucoup trop important. Il est du reste peu probable que les quelques boucles observées résultent de l'écrouissage plutôt que de l'agglomération des lacunes retenues par trempe.

2.3.3 - Influence de la température de trempe et de la teneur en impuretés.

Les trempes à grande vitesse introduisant un trop fort écrouissage dans l'échantillon, nous avons essayé d'étudier l'action des impuretés et de la température de trempe en utilisant les vitesses de refroidissement de l'ordre de $30\,000^{\circ}\text{C/seconde}$. Nous nous sommes heurtés à deux difficultés principales. L'une est la faible reproductibilité de cette méthode de trempe, cet inconvénient étant aggravé par la connaissance imprécise que l'on a, dans ce cas, de la vitesse de refroidissement.

La deuxième difficulté est la très vague appréciation de l'état de pureté du métal que fournit sa résistivité à la température de l'azote liquide, d'autant que cette mesure tient compte de toutes les impuretés, qu'elles soient actives ou inactives, dans la germination des amas. En effet, nous estimons les variations de pureté à l'aide de ρ_i , résistivité résiduelle à la température de l'azote liquide mais ρ_i n'est pas, en fait, proportionnel à la teneur en impuretés du métal puisque les différentes impuretés n'ont pas la même résistivité. On peut simplement dire que ρ_i varie dans le même sens que la teneur en impuretés. D'après l'analyse du fournisseur, on peut penser que cette étude a été faite dans la gamme de puretés 100 p.p.m. .. 500 p.p.m.

Malgré ces limitations, nous avons pu dégager des phénomènes observés quelques faits caractéristiques :

a) quelle que soit la valeur de ρ_i , nous n'observons aucune trace d'agglomération des lacunes pour les températures de trempe inférieures à 1100°C .

b) Pour les températures de trempe supérieures à 1200°C , dans tout l'intervalle de pureté étudié, les amas observés sont toujours des boucles de dislocations parfaites. Leur taille moyenne est sensiblement toujours la même, le diamètre des boucles étant de l'ordre de $400\text{ \AA}$ à $500\text{ \AA}$.

c) Lorsque la résistivité résiduelle et la température de trempe augmentent simultanément, on observe un accroissement du nombre des amas visibles. Un exemple de cette variation est donné dans le Tableau ci-après :

Température de trempe (°C)	1250° C	1350° C	1390° C
ρ_i ($\mu\Omega\text{cm}$)	0,023	0,040	0,046
Diamètre des boucles	400 Å	500 Å	400 Å
Concentration des boucles	$6 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$
Concentration de lacunes	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$

Par contre lorsque la pureté ou la température de trempe ne varient pas simultanément, nos mesures n'indiquent pas que la concentration des amas suive la variation de l'un de ces paramètres.

2.4 - BILAN DES RESULTATS - DEBUT D'INTERPRETATION.

De ces quelques résultats, deux faits ressortent particulièrement :

- pour une vitesse de trempe inférieure à $10\,000^\circ/\text{sec}$, on n'observe aucun amas ; de plus, lorsqu'elle est de l'ordre de $100\,000^\circ/\text{sec}$, on n'obtient pratiquement rien.

- les revenus après trempe ont peu d'action sur la nature, la taille et la concentration des amas observés.

Sans prétendre arriver à une compréhension totale de ces phénomènes, nous allons tâcher d'en donner une explication cohérente.

2.4.1 - Influence de la vitesse de trempe.

Nous pensons que la formation des amas pendant la trempe est régie par deux mécanismes antagonistes ; l'un est l'agglomération des lacunes sur un certain nombre de sites atomiques contenant des atomes d'impuretés (nucléation hétérogène) ; l'autre mécanisme est la disparition "définitive" des lacunes sur des puits tels que la surface de l'échantillon, les joints de grains et les dislocations.

On peut montrer⁽²⁹⁾ que le nombre de sauts au hasard qu'une lacune doit faire, en moyenne, pour atteindre la surface ou un joint de grain dans le cas d'un échantillon bien recristallisé de 10 microns d'épaisseur est comparable au nombre de sauts qui l'amènerait sur une distribution de dislocations de densité $10^7/\text{cm}^2$. Si la densité de dislocations est supérieure à $10^7/\text{cm}^2$, les dislocations constituent donc le puits le plus efficace pour les lacunes.

Notre hypothèse est alors la suivante : si la densité de dislocations est assez élevée, elle peut rendre le deuxième mécanisme (la disparition des lacunes) prépondérant devant le premier (l'agglomération), tout-au-moins au début de la trempe pendant que les amas sont encore trop petits pour être des puits très efficaces. La croissance des amas pourrait être ainsi retardée et les agglomérats formés à la fin de la trempe pourraient être suffisamment petits pour n'être pas visibles au microscope électronique.

Pour étayer cette hypothèse, nous allons tâcher de nous rendre compte, par un calcul simple, de l'efficacité quant au piègeage des lacunes d'une densité N de dislocations par centimètre carré au cours d'une trempe de vitesse donnée.

Si l'on suppose que les seuls puits possibles pour les lacunes sont les sites atomiques appartenant aux dislocations, la concentration atomique de ces puits est $c \approx N \cdot v^{2/3}$ où v est le volume atomique. Pour le nickel on obtient $c = 5 \cdot 10^{-16} N$. Lorsqu'une lacune fait un saut, elle a donc la probabilité c d'être piégée et $1-c$ de rester libre.

Nous avons calculé la probabilité que, pendant toute la trempe, une lacune ne rencontre pas de dislocation, ce qui permet de faire des comparaisons suivant la densité de dislocations et la température de trempe considérées. Le nombre de sauts que peut faire une lacune pendant la trempe en fonction de la vitesse de trempe et de la température initiale est obtenu en intégrant numériquement la relation⁽²⁹⁾ :

$$dv = Z \cdot v_1 \cdot \exp\left(\frac{S_{m1}}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{m1}}{kT}\right) dt$$

pour des lois de refroidissement linéaires et exponentielles.

Dans ces deux cas, le nombre de sauts est inversement proportionnel à la vitesse initiale de trempe. Les résultats sont rapportés dans le Tableau II pour une vitesse initiale de 10^4 C/seconde.

Le nombre de sites atomiques distincts visités pendant la trempe s'obtient alors par la formule $n = 0,743 \cdot v^{(30)}$ et la probabilité cherchée est $\pi(v) = (1-c)^n$. La concentration c étant petite devant l'unité, nous avons employé pour le calcul la formule $\pi = \exp(-0,743 \cdot v \cdot c)$. On voit que ce qui compte est en fait le produit $v \cdot c$ ou encore le rapport N/v de la densité de dislocations à la vitesse initiale de trempe. Les résultats obtenus figurent sur le Tableau III pour les valeurs croissantes du rapport N/v . Les densités de dislocations utilisées pour les calculs dans les cas III, IV, V, VI et VII sont celles qui ont été effectivement observées après les trempes correspondantes.

Les probabilités calculées montrent que l'influence des dislocations commence à se faire sentir pour les types de trempe III et IV qui correspondent respectivement aux trempes dans l'hélium à 25 000° C/seconde et dans l'huile à 40 000° C/seconde.

L'influence s'affirme encore dans le cas V des trempes dans l'hélium à 10^4 C/seconde pour devenir très forte dans le cas VII des trempes à grandes vitesses. Ces calculs confirment donc l'hypothèse faite puisque les amas n'ont été observés qu'après les trempes III et IV et peut-être aussi dans le cas V. On voit qu'il faudrait une densité de dislocation de l'ordre de $10^7/\text{cm}^2$ pour obtenir une forte agglomération (cas II).

Le seuil dans les vitesses de trempe est donc très dépendant de la densité de dislocations ; il ne s'agit pas, en fait, d'un véritable seuil de vitesses de trempe mais plutôt d'un seuil pour le rapport N/v .

2.4.2 - Inefficacité des revenus.

Cette inefficacité s'explique bien dans le cas des trempes trop lentes où la majorité des lacunes est perdue ou agglomérée pendant la trempe. Il est probable que dans ce cas il reste très peu de lacunes libres à l'issue du refroidissement. Ceci est confirmé par une expérience de SCHERRER (*Communi-*

nication privée) : celui ci, après avoir trempé des fils de 8/100e mm de diamètre à une vitesse de 15 000° C/seconde, n'a observé aucun stade de revenu par résistivité, ce qui montre que la concentration de lacunes libres restantes était très faible.

Dans le cas des trempes les plus rapides, il subsiste certainement des lacunes après la trempe mais celles-ci ont tendance à recuire sur les dislocations et non pas à former des amas ou à faire croître des amas existants. Ce n'est donc pas par microscopie électronique que l'on peut s'assurer de l'efficacité du revenu.

Enfin, lorsque l'on observe des amas après trempe (types III et IV), les observations ne permettent pas non plus de conclure à une croissance des amas par recuit. Il est malaisé d'expliquer pourquoi car on n'a aucune idée de l'ordre de grandeur de la concentration en lacunes libres après de telles trempes. Dans ce cas, pour mieux comprendre le phénomène, il faut essayer de connaître cette concentration. C'est l'objet des manipulations de résistivité rapportées au Chapitre suivant effectuées avant l'observation des échantillons au microscope électronique.

CHAPITRE 3

ETUDES PAR RESISTIVITE ET MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
.....

Pour pouvoir étudier par résistivité le revenu des lacunes trempées avant de faire les observations de microscopie électronique, nous avons été conduits à utiliser uniquement les échantillons d'épaisseur 10 microns pour avoir une précision suffisante dans les mesures électriques. Ceci nous a entraînés à abandonner les trempes dans l'huile qui, on l'a vu, introduisent un trop fort écrouissage dans de tels échantillons. Ces trempes risquaient, par ailleurs, de polluer les spécimens et de fausser ainsi totalement les mesures de résistivité.

Nous avons réalisé les trempes par coupure du courant de chauffage de l'échantillon dans l'hélium refroidi à -196°C mais, pour travailler dans des conditions de propreté meilleures et pour que les mesures de résistivité soient plus faciles à réaliser, nous avons utilisé un autre dispositif de trempe.

3.1 - DISPOSITIFS UTILISES -- PROCEDURE EXPERIMENTALE.

3.1.1 - Dispositif de trempe.

La méthode utilisée est dérivée de celle qu'ont mise au point DOYAMA et KOEHLER⁽³¹⁾. Elle a déjà été employée par plusieurs auteurs⁽¹²⁾ (14)(32). L'échantillon à tremper est placé dans une ampoule de verre pyrex dans laquelle on peut faire le vide et introduire de l'hélium. Cette ampoule est immergée dans un bain d'azote liquide. L'échantillon, chauffé par effet Joule sous atmosphère d'hélium, est trempé par coupure de courant. On peut également effectuer par effet Joule les recuits après trempe. Les mesures de résistivité se font très simplement, après les traitements thermiques, en faisant passer dans l'échantillon un courant de faible intensité sans qu'aucune manipulation du spécimen soit nécessaire.

La capsule de verre est représentée sur la figure VI. Elle est constituée de deux parties qui se raccordent par un rodage ; l'une est le corps de la capsule, cylindrique, raccordé au dispositif de pompage par une

tuyauterie de verre ; l'autre partie est le "pied" qui est muni de huit passages électriques en tungstène . A ces passages sont soudées des tiges support en nickel de diamètre 1mm. On soude par point sur ces tiges deux rubans de nickel ainsi que les prises de potentiel issues de chacun de ces deux échantillons.

L'installation est représentée schématiquement sur la figure VII. Elle comporte une pompe primaire, une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide et une bouteille d'hélium de haute pureté.

3.1.2 - Dispositif de mesures électriques.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé à l'aide d'une alimentation stabilisée en tension. Ce mode de stabilisation permet un meilleur contrôle de la température dans la zone comprise entre 350°K et 500°K où le chauffage est très instable⁽³²⁾.

La température de l'échantillon est déduite de sa résistance électrique. Celle-ci est mesurée au millième près à l'aide d'un pont de Thompson. L'utilisation de ce pont, en dehors de la précision de la mesure, présente l'intérêt de permettre de rapides montées en température. En effet, il suffit d'afficher sur le pont la résistance correspondant à la température désirée et d'augmenter la tension de chauffage de manière à ramener au zéro le spot du galvanomètre. La mise en température de l'échantillon ne demande pas plus de 10 secondes.

La résistivité de l'échantillon à la température de l'azote liquide doit être mesurée de façon très précise car cette grandeur n'est que faiblement affectée par la présence d'une concentration élevée de lacunes.

En utilisant la valeur de $4\ \mu\Omega\text{cm}$ par pour cent atomique de lacunes⁽²⁵⁾, on voit qu'à une concentration 10^{-5} de lacunes libres correspond un excès de résistivité de $4.10^{-3}\ \mu\Omega\text{cm}$ alors que la résistivité du nickel à la température de l'azote liquide est $0,5\ \mu\Omega\text{cm}$. Les mesures doivent donc avoir une précision relative meilleure que le millième. En raison

de la précision requise, ces mesures sont faites par la méthode d'opposition en utilisant un pont *HOPKINWELL* susceptible de détecter 10^{-8} volts. Le courant de mesure est fourni par des batteries ; il est maintenu à une valeur constante de 30 mA, assez faible pour que l'échantillon ne s'échauffe pas pendant la mesure.

La quantité qu'il faut déterminer avec précision est la différence $\rho - \rho_0$ entre la valeur ρ de la résistivité et la valeur ρ_0 que prenait cette grandeur avant la trempe. Un calcul d'erreur montre que l'incertitude absolue sur cette quantité est inférieure à $2,5 \cdot 10^{-5} \mu\Omega\text{cm}$, ce qui correspond à une incertitude de $5 \cdot 10^{-8}$ sur une variation de la concentration en lacunes.

En réalité, pour tenir compte des fluctuations possibles de la température de l'azote liquide, l'un des deux échantillons montés dans la capsule ne subit aucun traitement thermique et est utilisé comme *témoin de température*. A chaque mesure on détermine en fait la différence $\rho(\text{échantillon}) - \rho(\text{témoin})$ et c'est l'écart $(\rho(\text{échantillon}) - \rho(\text{témoin}) - (\rho_0(\text{échantillon}) - \rho_0(\text{témoin})))$ qui est obtenu à la précision donnée ci-dessus.

3.1.3 - Procédure expérimentale.

Dès que le meilleur vide possible est obtenu dans la capsule, celle-ci est immergée dans le bain d'azote liquide ; elle est alors remplie d'hélium sous une pression voisine d'une atmosphère.

Les deux échantillons sont soumis successivement à un recuit de plusieurs heures à une température d'environ 1000°C . Cette température est simplement estimée d'après la couleur du spécimen chauffé.

Ces recuits sont entrecoupés de plusieurs mesures de résistance à la température de l'azote liquide qui permettent de suivre le processus de recristallisation des deux spécimens. On arrête ce traitement thermique lorsque la résistance électrique ne varie plus que lentement en fonction du temps de chauffage et on procède sur chaque échantillon à deux

mesures de résistance, l'une à la température de l'azote liquide, l'autre à la température ambiante. On peut alors déterminer, pour chaque spécimen, le facteur géométrique k et un étalonnage résistance-température en utilisant la méthode déjà exposée au Chapitre 2.

On choisit parmi les deux rubans celui qui se prête le mieux aux études de résistivité, c'est-à-dire celui dont le facteur géométrique de résistance est le plus élevé, à condition qu'il présente une zone de chauffage assez homogène entre ses prises de potentiel. L'autre ruban est utilisé comme témoin de température.

L'échantillon que l'on veut étudier est alors recuit à la température de trempe. Le traitement est poursuivi tant que les mesures de résistance à basse température indiquent une variation de l'état du métal en fonction de la durée du recuit. Lorsque ce traitement thermique n'influence plus que faiblement la résistance du spécimen, on fait une nouvelle mesure de résistance à l'ambiante qui permet d'établir un étalonnage définitif. Cette méthode permet d'éliminer au mieux l'écrouissage de l'échantillon et de s'assurer que le facteur k ne variera que faiblement lors des traitements ultérieurs.

Avant chaque trempe on effectue un nouveau recuit de 10 minutes à la température de trempe. Il est suivi d'une nouvelle mesure de résistance qui donne la valeur ρ_0 de la résistivité à 77° K dans l'état de référence. La trempe est alors faite en prenant soin de laisser l'échantillon le moins longtemps possible à haute température pour ne pas perturber la valeur de ρ_0 .

L'échantillon subit ainsi des revenus isochrones ou isothermes suivis par résistivité qui servent à fixer le traitement final qui précède les observations de microscopie.

La capsule est ensuite ouverte, l'échantillon est récupéré et monté sur un porte-objet analogue à celui utilisé dans l'appareil de

trempe dans l'huile en prenant le maximum de précautions pour ne pas introduire de déformations parasites. On utilise alors la méthode d'amincissement exposée au Chapitre 2. Souvent on conserve une partie du spécimen qui subit un autre recuit, en bain d'huile, pour être observée à son tour.

3.2 - RESULTATS OBTENUS.

Des difficultés expérimentales ont perturbé les observations et les mesures sur beaucoup d'échantillons. Dans la majorité des cas, il s'agit d'hétérogénéités de chauffage lors des différents traitements thermiques: la naissance de zones plus chaudes, qui se révèlent souvent après un certain nombre de traitements, conduit à la rupture prématurée de l'échantillon lorsqu'il est porté à haute température.

D'autre part, en dépit des précautions prises, des pollutions sont apparues au cours de l'étude isochrone de la plupart des spécimens : la pureté de l'hélium contenu dans la capsule semble se détériorer pendant la durée des revenus isochrones, probablement à cause du dégazage des différentes parties de l'ampoule et, notamment, de la graisse à vide qui assure l'étanchéité du rodage. Seuls ont été retenus les résultats se rapportant aux échantillons pour lesquels une pollution n'a pas été observée.

3.2.1 - Courbes isochrones.

Les courbes de résistivité isochrones que nous avons déterminées pour trois échantillons de puretés voisines présentent des différences assez sensibles d'un échantillon à un autre. On peut toutefois déceler la présence de quatre stades de revenu qui apparaissent sur la courbe de recuit tracée figure VIII. Les résultats concernant ces stades sont rassemblés sur le tableau IV pour les divers revenus isochrones effectués.

- Stade α : Ce stade, compris entre 0° C et 75° C , a une amplitude assez variable suivant les échantillons traités. Son ordre de grandeur est de $10^{-4} \mu\Omega\text{cm}$. Ce revenu est également observé pour des températures de trempe nettement inférieures à 1250° C ou même si l'on remplace la

trempe par un refroidissement plus lent comme le montrent les isochrones de la figure IX.

- Stade β : Le stade β apparaît sur toutes les isochrones effectuées après trempe depuis 1250°C mais sa position sur l'axe des températures varie quelque peu suivant les échantillons. Il s'étend soit de 60°C à 120°C , soit de 120°C à 170°C . Parfois il occupe partiellement ces deux domaines de températures.

L'amplitude du revenu observé est le plus souvent proche de $2.10^{-4}\ \mu\Omega\text{cm}$. Ce stade disparaît si la température de trempe est inférieure à 1000°C ou si l'on n'effectue qu'un refroidissement lent depuis 1250°C (fig. IX, X).

- Stade γ : Pour tous les échantillons, ce stade est situé dans le même domaine de température, entre 200°C et 375°C . Il est, le plus souvent, découpé en deux sous-stades γ_1 et γ_2 qui s'étendent respectivement de 200°C à 275°C et de 300°C à 375°C . Il arrive que l'un des deux sous-stades n'apparaisse pas, c'est le cas pour γ_1 sur une courbe de la figure X, c'est aussi le cas pour γ_2 sur l'isochrone A de l'échantillon n° 1 où le stade γ_1 occupe à lui seul le domaine de température du stade γ (Fig. XI).

L'amplitude du revenu est généralement comprise entre $2.10^{-4}\ \mu\Omega\text{cm}$ et $4.10^{-4}\ \mu\Omega\text{cm}$ lorsque la température de trempe est 1250°C . Si la température de trempe est inférieure à 1000°C , aucun revenu n'est observé.

- Stade δ : Le revenu qui a lieu à haute température se fait de manière très différente suivant les échantillons étudiés.

La position et l'amplitude de ce stade sont très variables : il n'apparaît pas pour l'échantillon n° 2 (fig. X) mais a, au contraire, une très forte amplitude dans le cas du spécimen n° 3 (fig. XII). D'autre part, pour un même échantillon on observe de fortes variations de la position et de l'amplitude du stade entre les divers recuits isochrones (fig. VIII, IX, XI).

3.2.2 - Courbes isothermes.

Les études menées par revenu isotherme n'ont été effectuées que sur l'échantillon n° 1. Elles ont été faites à des températures correspondant aux stades β et γ_1 .

a) Etude du stade β .

Des isothermes ont été faites en même temps que l'isochrone B (Fig. VIII), ce qui signifie que les revenus de 5mn à 423° K et 451° K ont été effectués par tranches de une minute de façon à pouvoir suivre dans le temps la variation de résistivité pour ces deux températures, successivement.

Ces deux courbes isothermes sont représentées figure XIII ; elles permettent, par la méthode des pentes, d'obtenir la valeur de l'énergie d'activation du revenu. Cette énergie est proche de 1 eV.

La cinétique de ces revenus est étudiée sur la figure XIV. Le logarithme de la quantité $\Delta\rho$ à l'instant t du recuit varie linéairement en fonction de la durée du revenu à 423° K et à 451° K. Ceci s'exprime par les formules :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{et} \quad \frac{d(\Delta\rho)}{dt} = -\frac{\Delta\rho}{\tau}$$

La cinétique du revenu dans le stade β est donc du premier ordre. Elle est caractérisée à chaque température par le temps moyen de recuit τ . Cette grandeur vaut 480 secondes lors du recuit à 423° K et 160 secondes à 451° K.

b) Etude isotherme dans le stade γ_1 .

Une étude isotherme à 544° K a été faite, comme précédemment, tout en effectuant le revenu isochrone C. La courbe obtenue indique que la cinétique n'est pas simple, quoiqu'elle reste encore assez proche du premier ordre. En assimilant la cinétique à une cinétique du premier ordre, on trouve un temps moyen de recuit voisin de trente secondes.

3.2.3 - Etudes de microscopie électronique.

Chacun des trois échantillons étudiés par résistivité a fait l'objet d'une étude de microscopie électronique. Les spécimens, à l'issue des revenus isochrones et isothermes, sont à nouveau trempés, subissent des traitements de recuit suivis par résistivité et sont observés au microscope électronique à la suite de ces traitements thermiques.

Echantillon n° 1 -

Après l'étude isochrone C (Fig. IX), une dernière trempe a été faite, depuis 1250°C , suivie d'un revenu isochrone. Ce revenu a été poursuivi jusqu'à la température de 375°C qui correspond à la fin du stade γ (Fig. XV). Sur cette courbe, le recuit du stade γ est beaucoup moins rapide que sur l'isochrone précédente C ; parallèlement, le stade γ_1 commence plus tardivement et le stade γ_2 n'est pas détecté. L'étude au microscope n'a révélé que des points noirs de taille comprise entre $70\text{ \AA}$ et $200\text{ \AA}$. La concentration atomique de ces défauts est de l'ordre de 10^{-11} (photo n° 5). Une étude en fond sombre n'a pu être faite en raison de la mauvaise qualité de la lame mince.

Echantillon n° 2 -

Cet échantillon a subi une dernière trempe suivie d'un revenu isochrone jusqu'à 125°C de manière à achever le revenu du stade β . Une partie du spécimen a été observée dans cet état au microscope électronique. La deuxième moitié a subi un revenu supplémentaire de 30 minutes à 250°C dans l'huile de silicones. La courbe correspondant au revenu isochrone est représentée en traits pointillés sur la figure X.

L'étude au microscope de la première moitié du spécimen montre la présence de boucles de dislocations prismatiques, parfaites, situées dans les plans cristallographiques (111) (photo 6). La concentration atomique de ces boucles est de $2 \cdot 10^{-10}$; leur diamètre moyen est voisin de $200\text{ \AA}$.

Une autre zone de la même lame mince comporte des défauts qui ont un contraste plus complexe. Cette zone est représentée sur les photos 7 et 8 pour les réflexions $\vec{g} = \langle 020 \rangle$ et $\vec{g} = \langle 002 \rangle$, respectivement. On voit que tous les défauts présentent un contraste important pour ces deux réflexions. Il en est de même si l'on utilise la réflexion $\langle 02\bar{2} \rangle$ qui fait toutefois apparaître dans la plupart des images une frange claire perpendiculaire à $\langle 02\bar{2} \rangle$.

L'absence d'extinction pour $\vec{g} = \langle 020 \rangle$, $\langle 002 \rangle$ et $\langle 02\bar{2} \rangle$ montre qu'il ne peut s'agir de boucles parfaites purement "coin". Le contraste obtenu pour $\vec{g} = \langle 020 \rangle$ et $\vec{g} = \langle 002 \rangle$ n'est pas exactement celui que l'on attendrait de boucles parfaites mixtes, situées dans les plans (111) (Voir photo 8). La concentration atomique de ces défauts est de l'ordre de 10^{-11} . Leur taille est proche de $500 \text{ \AA}$.

Après un recuit supplémentaire de 30mn à 250° C , la deuxième partie du spécimen contient toujours des boucles parfaites mixtes (photos 9, 10). La concentration de ces boucles est du même ordre que précédemment, $1,8 \cdot 10^{-6}$, mais leur diamètre est, en moyenne, de $350 \text{ \AA}$.

Echantillon n° 3 -

A la suite de l'étude isochrone rapportée figure XII, l'échantillon a été à nouveau trempé. Une moitié du spécimen a été observée au microscope dans l'état brut de trempe. On note encore la présence de boucles de dislocations parfaites (photo 11). Ces amas se trouvent dans la majorité des cas dans les plans cristallographiques (111), toutefois il existe aussi des boucles de type purement coin, c'est-à-dire dans les plans (110). Le diamètre des boucles est environ $300 \text{ \AA}$; leur concentration est $2 \cdot 10^{-11}$.

La deuxième partie de l'échantillon a subi un revenu après trempe de 30 minutes à 100° C dans l'huile de silicones. Cette température correspond, sur l'isochrone de la figure XII, à la fin du stade β . Les défauts observés sont de deux sortes (photo 12) : les uns apparaissent comme de petits points noirs dont la dimension est inférieure à $100 \text{ \AA}$ et dont la

concentration est environ 10^{10} . Les autres défauts sont beaucoup plus gros (environ 500 Å) et leur contraste est assez complexe. Ces amas semblent pourtant être bordés par des plans cristallographiques simples (plans (111) ou (110)) car les directions de contraste sont parallèles aux projections des directions $\langle 110 \rangle$ sur le plan (100) de la lame. Il pourrait s'agir de cavités.

3.3 - EXAMEN DES RESULTATS.

3.3.1 - Les stades de revenu.

Les études de recuit isochrone ont permis de mettre en évidence la présence de quatre stades de revenu. Examinons-les successivement :

La caractéristique principale du *stade* α est que l'amplitude du revenu est peu influencée par la température de trempe et par la vitesse de refroidissement. Ce seul fait conduit à écarter toute interprétation de ce phénomène qui mette en jeu des défauts lacunaires. Par contre ce revenu s'apparente à celui qui a été observé après trempe de fils de nickel en atmosphère d'hélium hydrogène⁽³³⁾ ; dans ces manipulations, l'hélium contenait 5% d'hydrogène et, après trempe depuis 1270° K, l'amplitude du revenu était de $30 \cdot 10^{-4}$ μcm . Dans notre cas, après trempe depuis 1523° K, l'amplitude du stade est de l'ordre de 10^{-4} μcm . En comparant ces deux résultats, un calcul simple montre qu'il suffirait de 20 p.p.m. d'hydrogène dans l'hélium que nous avons utilisé pour que le stade puisse avoir l'amplitude observée. Nous utilisons pour ce calcul les valeurs de solubilité de l'hydrogène dans le nickel déduites de la formule :

$$\text{Log } \mu = 1,732 + 0,5 \log P_{\text{mm}} \cdot \frac{645}{T}$$

La solubilité μ est exprimée en micromoles par 100 grammes si la pression est évaluée en millimètres de mercure et la température en degrés Kelvin. Cette formule montre que la solubilité ne varie pas très vite en fonction de la température : à 645° K elle n'est que quatre fois plus faible qu'à 1523° K. Ceci pourrait expliquer la faible influence de la température de trempe sur l'amplitude du revenu et également la persistance de ce revenu après des trempes lentes.

Il semble donc que l'on puisse attribuer le stade α à la migration vers la surface du spécimen d'atomes d'hydrogène en sursaturation introduits dans le métal lors du chauffage à la température de trempe. Ce phénomène n'a pas été observé après trempe de fils de 50 μ et 80 μ dans un hélium de pureté analogue⁽¹⁴⁾. Il est probable que dans notre cas, l'épaisseur des spécimens, 10 μ , est suffisamment faible pour permettre à l'hydrogène de diffuser totalement dans l'échantillon pendant le bref chauffage à haute température.

Le deuxième stade de revenu, appelé β , survient entre 125° C et 175° C dans le cas de l'échantillon n° 1 et entre 70° C et 125° C dans le cas des autres échantillons.

Lorsque le revenu a lieu entre 70° C et 125° C, il est tout-à-fait analogue à celui décrit dans la littérature, qui suit une cinétique du premier ordre avec une énergie d'activation de 0,85 eV⁽¹⁴⁾. Ce phénomène est attribué à la migration de bilacunes vers des puits. Lorsque le stade survient entre 125° C et 175° C, nous obtenons une énergie de migration proche de 1 eV, sensiblement supérieure à la valeur précédente, mais la cinétique suivie est encore du premier ordre. Il semble y avoir aussi migration d'un défaut vers des puits mais ce défaut n'est sans doute plus la bilacune ; on peut envisager au moins deux hypothèses :

a) le déplacement du stade vers les hautes températures ne s'est produit que pour l'un des échantillons étudiés ; il se peut qu'une légère pollution ait introduit une impureté qui forme avec la bilacune un complexe dont l'énergie de migration soit plus élevée que celle de la bilacune libre.

b) En admettant l'explication que nous avons donnée du stade α , il est également possible que l'hydrogène dissout dans l'échantillon à haute température réagisse avec les bilacunes pendant la trempe pour former un défaut moins mobile que la bilacune. Cette hypothèse est étayée par une expérience de SCHERRER qui, après trempe de fils de diamètre 50 μ en atmosphère d'hélium hydrogéné, observe, après un premier stade attribué à la migration de l'hydrogène, un deuxième revenu vers 150° C. Par contre cet auteur n'observe plus le stade III attribué aux bilacunes et le stade IV

attribué aux monolacunes que l'on obtient habituellement après les trempes dans l'hélium pur.

Enfin, une grandeur susceptible de donner des renseignements sur la nature des puits de lacunes est le nombre moyen de sauts effectués par un défaut avant d'atteindre un puits. Cette quantité est de la forme :

$$\bar{n} = n_0 v_0 \exp\left(\frac{S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{k\theta}\right) \tau$$

τ est le temps moyen du recuit isotherme à la température θ et n_0 le nombre de possibilités qu'a le défaut pour effectuer un saut. Lors du recuit du stade III attribué aux bilacunes, ce nombre $\bar{n}$ est compris entre 10^4 et 10^5 sauts⁽¹⁴⁾. D'après nos résultats, il est encore de l'ordre de 10^5 sauts lorsque le stade β est situé entre 125° C et 175° C (pour ce calcul nous utilisons l'énergie de migration déterminée, 1 eV, et nous supposons que le terme $n_0 v_0 \exp(\frac{S_m}{k})$ a la même valeur que pour la bilacune).

Les résultats relatifs aux stades γ_1 , γ_2 et δ sont en bon accord avec les observations rapportées dans la littérature. Le stade γ_1 s'identifie au stade IV que l'on attribue à la migration de monolacunes. Le stade γ_2 , qui a déjà été observé⁽¹³⁾⁽³⁴⁾, pourrait correspondre à la dissociation de très petits agglomérats ne contenant que quelques lacunes, ce qui serait cohérent avec les résultats de AST et DIEHL⁽¹⁵⁾. Le dernier stade, δ , commence généralement vers 500° C , température voisine de celle à laquelle a été observée la disparition de petits amas tétraédriques de taille inférieure à $50 \text{ \AA}$ ⁽²⁰⁾. Les variations observées quant à la position du stade en température pourraient correspondre à des différences de taille des agglomérats de lacunes. En effet, MASTEL⁽³⁷⁾ rapporte que la disparition de cavités d'environ $100 \text{ \AA}$ de diamètre s'effectue vers 600° C , alors que LAIDLER⁽³⁶⁾ observe des cavités de tailles supérieures jusqu'à 800° C .

3.3.2 - Comparaison des résultats obtenus par résistivité et microscopie.

Les observations au microscope électronique décrites dans ce chapitre confirment les résultats obtenus après les trempes dans l'huile. Des amas de lacunes existent déjà à la fin de la trempe, le plus souvent sous la forme de boucles de dislocations parfaites de diamètre compris entre

100 Å et 400 Å. Ces amas n'apparaissent que dans quelques zones des lames minces ; dans ces zones dont les dimensions sont de quelques microns, leur concentration atomique est, en général, voisine de 10^{-10} . Les revenus effectués après trempe paraissent sans action sur ces agglomérats.

Bien que la vitesse de trempe et la pureté soient sensiblement les mêmes pour chaque échantillon étudié, les observations réalisées ne conduisent pas toujours à des résultats semblables ; ainsi, dans le cas du spécimen n° 1, on n'a observé que des points noirs alors que les deux autres spécimens contenaient des défauts plus gros, essentiellement des boucles de dislocations.

De la même façon, les courbes de revenu isochrone obtenues sur un même échantillon ne sont pas très reproductibles (isochrones A, B, C) ; dès lors, il n'est pas surprenant que la comparaison des résultats obtenus sur plusieurs échantillons mette en évidence des différences encore plus importantes telles que la disparition des stades γ_1 et δ dans le cas de l'échantillon n° 2.

L'amplitude des stades de revenu attribués aux lacunes et bilacunes est toujours faible et correspond à une concentration en lacunes à la fin de la trempe de 10^{-6} environ ; ceci explique pourquoi les revenus effectués dans les stades β et γ_1 n'ont pas d'effet décelable au microscope électronique, lacunes et bilacunes étant en nombre trop réduit pour modifier de façon importante la distribution des amas.

De plus, les amas observés sont, nous l'avons dit, répartis de façon très hétérogène ; leur concentration atomique est certainement, en moyenne, bien inférieure à 10^{-10} . En conséquence, à la fin de la trempe, les défauts lacunaires, qu'ils soient sous forme de lacunes et bilacunes libres ou sous forme d'amas visibles, ne représentent qu'une très faible partie des lacunes créées à la température de trempe.

Nos expériences confirment donc qu'une diminution importante du nombre de lacunes libres a lieu pendant la trempe et que les lacunes perdues ne sont pas retrouvées sous la forme d'amas visibles. Elles ne per-

mettent pas de savoir si les lacunes se sont agglomérées en petits amas ou si elles ont, en majorité, disparu définitivement sur des puits ; ces résultats ont le mérite de faire apparaître très clairement ce problème car, cette fois, les mesures de résistivité et les observations de microscopie ont été faites après la même trempe sur un même échantillon et peuvent donc être comparées.

Nous allons essayer de mieux comprendre par le calcul ce qui se passe pendant le refroidissement, tout au moins en ce qui concerne l'action des puits fixes (surface, joints de grains, dislocations). Nous pourrions ainsi savoir si ces puits sont seuls responsables de la diminution du nombre de lacunes libres et, par suite, nous pourrions essayer de conclure quant à l'existence d'un nombre important de petits amas.

C H A P I T R E 4

[illegible]

La limite de résolution des observations de microscopie électronique ne nous a pas permis de savoir si, à la fin de la trempe, un nombre important de lacunes est aggloméré en petits amas.

Pour tâcher de répondre à cette question, nous allons d'abord comparer l'efficacité des différents puits de lacunes ; ensuite, nous essayerons de déterminer le mode de disparition des lacunes libres qui rend le mieux compte des résultats expérimentaux.

Nous verrons enfin, par des considérations théoriques de stabilité des différents agglomérats de lacunes, à quels types d'amas l'agglomération devrait conduire et nous comparerons ces prévisions aux résultats que l'on peut trouver dans la littérature ainsi qu'à nos propres observations.

4.1 - LES DIFFERENTS PUIITS DE LACUNES - LEUR EFFICACITE.

4.1.1 - Les modes de disparition des lacunes.

Les lacunes et les bilacunes qui sont les principaux défauts susceptibles de migrer rapidement dans un métal peuvent s'éliminer de deux manières pendant la trempe : ces défauts peuvent, d'une part, disparaître à la rencontre d'une dislocation, d'un joint de grain ou de la surface de l'échantillon. Ils peuvent aussi s'agglomérer en amas et il est probable que la germination de tels amas est favorisée autour des sites atomiques occupés par certaines impuretés. Ces impuretés, les amas déjà formés et de petits complexes lacune-impureté jouent aussi le rôle de puits pour les lacunes libres.

On admet que le premier mode d'élimination s'effectue sur des puits dont l'efficacité est constante dans le temps. C'est probablement le cas pour la surface et les joints de grains ; par contre, il est moins sûr que cela soit vrai pour les dislocations dont la densité doit varier pendant le refroidissement. Un tel recuit vers des puits de capacité

infinie et d'efficacité constante s'effectue suivant une cinétique du 1er ordre entièrement définie par le nombre moyen de sauts $\bar{n}$.

Le recuit vers des amas n'obéit pas à la même loi puisque l'efficacité des puits croît à mesure que la taille et le nombre des amas augmentent. Notons que lorsque le nombre de lacunes libres est faible devant le nombre de lacunes agglomérées, l'efficacité des puits reste pratiquement constante pendant le recuit ; on est alors ramené au cas de la cinétique du 1er ordre.

4.1.2 - L'efficacité des puits.

Dans le but d'interpréter les expériences de recuit de lacunes, certains auteurs ont estimé théoriquement les valeurs du nombre moyen de sauts auxquelles on doit s'attendre suivant la nature et la concentration des puits mis en jeu.

a) Cas des puits fixes (surface, joints de grains, dislocations) et des gros amas.

Une première méthode⁽²⁹⁾ permettant d'estimer la valeur de $\bar{n}$ est basée sur la théorie de la diffusion : la variation de la concentration en défauts mobiles pendant un revenu du premier ordre à la température θ s'écrit :

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = c_0 \exp(-\lambda_0^2 D t)$$

où D est le coefficient de diffusion du défaut et où λ_0 est, par définition, l'inverse du chemin moyen parcouru par un défaut avant de disparaître sur un puits.

On a donc la relation : $\tau = 1/\lambda_0^2 D$ (1)

Lorsque le défaut est la monolacune, on a d'une part :

$$D = v_0 \exp\left(-\frac{S_m}{k\theta}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{k\theta}\right) a^2 = v a^2$$
 (2)

et d'autre part :

$$\bar{n} = Z.v.\tau$$
 (3)

De ces relations (1), (2) et (3) on déduit immédiatement : $\bar{n} = \frac{Z}{\lambda_o^2 a^2}$

Pour connaître $\bar{n}$, on est amené à déterminer la valeur de λ_o , ce qui se fait en résolvant les équations de la diffusion en tenant compte de conditions aux limites qui dépendent de la nature des puits.

Les résultats obtenus par cette méthode sont rassemblés dans le Tableau suivant :

TYPE DE PUIITS	λ_o^2	$\bar{n}$
<u>Puits externes (surface échantillon)</u>		
- Sphère (rayon R)	$\frac{\pi^2}{R^2}$	$\frac{Z}{\pi^2} \left(\frac{R}{a}\right)^2$
- Parallélépipède (côtés A,B,C)	$\pi^2 \left(\frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2} + \frac{1}{C^2}\right)$	$\frac{Z}{\pi^2} \frac{1}{a^2 \left(\frac{1}{A^2} + \frac{1}{B^2} + \frac{1}{C^2}\right)}$
- Cylindre infini (rayon R) *	$\frac{X_1^2}{R^2}$	$\frac{Z}{X_1^2} \left(\frac{R}{a}\right)^2$
<u>Puits internes</u>		
- Dislocations (densité N_o/cm^2)	N_o	$\frac{Z}{N_o a^2}$
- Sphères (rayon r_o concentr. N_o/cm^3 ou c/atome)	$4\pi r_o N_o$	$\frac{1}{c} \frac{3}{4\pi} \frac{a}{r_o}$
- Disques (rayon r_o concentr. N_o/cm^3 ou c/atome)	$8 r_o N_o$	$\frac{1}{c} \frac{3}{8} \frac{a}{r_o}$

* X_1 : premier zéro de la fonction de Bessel d'ordre zéro.

Dans le cas des expériences décrites au Chapitre 3 pour des échantillons d'épaisseur 10 microns, la taille des grains est d'environ 30 microns et la densité des dislocations est un peu inférieure à $10^8/\text{cm}^2$. D'après ces valeurs, on obtient pour chaque type de puits fixes :

$$\bar{n}_{\text{surface}} \approx 10^9 ; \bar{n}_{\text{jointes}} \approx 10^9 ; \bar{n}_{\text{dislocations}} \approx 10^8$$

Dans ces expériences les dislocations constituent donc les puits les plus efficaces ; le nombre de sauts effectués en moyenne par une lacune avant de disparaître sur l'un de ces puits est voisin de 10^8 .

b) Cas des petits amas.

Ce modèle s'applique mal au cas d'amas très petits contenant moins d'une centaine de lacunes ; en effet, on ne peut pas attribuer à de tels agglomérats une forme géométrique simple, ce qui complique beaucoup les conditions aux limites.

On préfère, dans ce cas, simuler le problème avec un ordinateur (méthode de Monte-Carlo) ou bien reprendre les calculs différemment à l'aide de la théorie des déplacements au hasard, ce qui permet de tenir compte de la structure discrète du réseau cristallin. Cette dernière méthode donne les résultats suivants lorsque les puits sont de petits amas en concentration atomique c ⁽⁴³⁾.

Nombre de lacunes dans l'amas	1	2	3	4	6	13	55
$\bar{n}$	$\frac{1,344}{c}$	$\frac{0,844}{c}$	$\frac{0,678}{c}$	$\frac{0,594}{c}$	$\frac{0,492}{c}$	$\frac{0,344}{c}$	$\frac{0,189}{c}$

On voit, par exemple, que si des lacunes en concentration $5 \cdot 10^{-5}$ sont agglomérées sous la forme d'amas de 50 lacunes, la concentration atomique de ces amas étant 10^{-6} , le nombre moyen de sauts $\bar{n}$ prend une valeur proche de 10^{+5} .

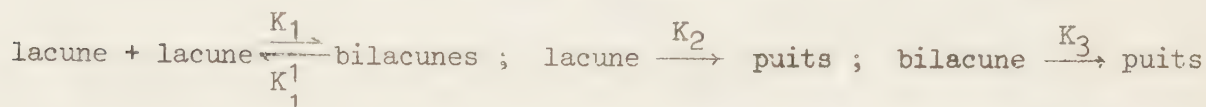
4.2 - CALCUL DES CONCENTRATIONS EN LACUNES ET BILACUNES A LA FIN DE LA TREMPE SI L'ON NEGLIGE LA FORMATION D'AMAS.

Nous allons chercher à déterminer si l'action des puits fixes (surface, joints de grains, dislocations) peut suffire à éliminer pendant la trempe la majeure partie des lacunes. Nous tiendrons compte des échanges

entre lacunes et bilacunes mais nous négligerons la formation d'amas autres que la bilacune.

4.2.1 - Equations cinétiques utilisées.

Si l'on tient compte uniquement des relations d'équilibre :



Les équations qui régissent la variation des concentrations V_1 et V_2 en lacunes et bilacunes pendant une trempe exponentielle sont les suivantes :

$$\frac{\partial V_1}{\partial t} = 2K_1(\theta) \left(-V_1^2 + \frac{V_2}{\mu(\theta)} \right) - K_2(\theta) (V_1 - \alpha_1(\theta))$$

$$\frac{\partial V_2}{\partial t} = K_1(\theta) \left(V_1^2 - \frac{V_2}{\mu(\theta)} \right) - K_3(\theta) (V_2 - \alpha_2(\theta))$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -v_0 \frac{\theta - \theta_f}{\theta_i - \theta_f}$$

$$t = 0 : \theta = \theta_i ; V_1 = V_1^0 = \alpha_1(\theta_i) ; V_2 = V_2^0 = \alpha_2(\theta_i)$$

$$t = \infty : \theta = \theta_f$$

$\alpha_1(\theta)$ et $\alpha_2(\theta)$ représentent les concentrations en lacunes et bilacunes à l'équilibre thermodynamique à la température θ ; v_0 est la vitesse initiale de la trempe. Les constantes de réactions sont données par les formules théoriques :

$$K_1(\theta) = 84 v_1 \exp\left(\frac{S_1^1}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_1^1}{k\theta}\right) ; K_1'(\theta) = 14 v_1 \exp\left(\frac{S_1^1}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta S_2}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_1^1 + B}{k\theta}\right)$$

$$K_2(\theta) = \frac{12v_1}{\bar{n}} \exp\left(\frac{S_1^1}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_1^1}{k\theta}\right) ; K_3(\theta) = \frac{8v_2}{\bar{n}} \exp\left(\frac{S_2^2}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_2^2}{k\theta}\right)$$

$$\mu(\theta) = \frac{K_1(\theta)}{K_1'(\theta)} = 6 \exp\left(-\frac{\Delta S_2}{k}\right) \exp\left(\frac{B}{k\theta}\right)$$

Dans le cas qui nous intéresse nous avons :

$$K_1 = 10^{16} \exp\left(-\frac{1,47}{k\theta}\right) ; \mu \neq 24 \exp\left(\frac{0,3}{k\theta}\right) ;$$

$$K_2 = \frac{0,144 K_1}{\bar{n}} ; K_3 = \frac{8,10^{14}}{5 \bar{n}} \exp\left(-\frac{0,85}{k\theta}\right)$$

$$\theta_i = 1523^\circ \text{ K} ; \theta_f = 80^\circ \text{ K} ; v_o = 2.10^4 \text{ } ^\circ\text{C s}^{-1}$$

$$\alpha_1(\theta) = 3,52 \exp\left(-\frac{1,36}{k\theta}\right) ; \alpha_2(\theta) = \mu(\theta) \alpha_1^2(\theta)$$

4.2.2 - Essai de résolution générale.

Nous avons essayé de résoudre sur machine ce système d'équations en remplaçant, pour simplifier, la courbe de refroidissement vraie $\theta(t)$ par une succession de paliers isothermes espacés de 1° ou 10° , la durée du recuit dans chaque palier étant définie par le rapport de la différence de température entre deux paliers consécutifs à la vitesse de refroidissement pour la température considérée. Malgré cette simplification, nous ne sommes pas parvenus à résoudre numériquement ce système d'équations car des difficultés analogues à celles rencontrées par LAIDLER⁽³⁶⁾ sont apparues. De la forte valeur des constantes de vitesse K_1 et K_1' il résulte que, tout au moins à très haute température, l'équilibre entre lacunes et bilacunes tend à se rétablir très rapidement. Les dérivées $\frac{\partial V_1}{\partial t}$ et $\frac{\partial V_2}{\partial t}$ prennent donc des valeurs très fortes au début de chaque recuit isotherme ce qui oblige, pour avoir une précision de calcul suffisante, à utiliser des intervalles d'intégration très courts, inférieurs à 10^{-10} secondes. Le temps de calcul devient alors beaucoup trop important.

4.2.3 - Résolution dans le cas $\bar{n} = +\infty$

Devant ces difficultés, nous avons d'abord cherché à résoudre ce système d'équation sans tenir compte des puits, c'est-à-dire lorsque $\bar{n} = +\infty$; dans ce cas, si l'on simule encore la trempe par une succession

de paliers isothermes, le problème se simplifie considérablement car le couple d'équations différentielles s'intègre à température constante, ce qui permet de calculer les concentrations à la fin de chaque palier en fonction des valeurs obtenues à la fin du palier précédent. Nous avons fait le calcul sur machine pour des différences de température entre paliers successifs de 1° et 10° dans le but de tester l'approximation faite sur la forme de la courbe de refroidissement. Ces deux calculs ont donné des résultats pratiquement identiques, ce qui donne à penser que cette approximation est assez raisonnable.

Les résultats figurent sur le Tableau V, ainsi que les valeurs ϕ_1 et ϕ_2 des concentrations que l'on obtiendrait si l'équilibre lacune $\leftrightarrow$ bilacune était toujours réalisé. Ces concentrations ϕ_1 et ϕ_2 se déduisent de V_1 et V_2 par les relations :

$$\begin{cases} \phi_1 + 2\phi_2 = V_1 + 2V_2 = \text{constante (pas de puits)} \\ \phi_2 = \mu(\theta) \phi_1^2 \end{cases}$$

On constate que les valeurs de V_1 et ϕ_1 ou de V_2 et ϕ_2 restent pratiquement identiques tant que la température est supérieure à 750° K , l'écart $V_1 - \phi_1$ ou $V_2 - \phi_2$ ne devient important qu'en dessous de 700° K .

Ce résultat est en assez bon accord avec les prévisions que l'on peut faire d'après un modèle de DOYAMA⁽⁴⁵⁾. Ce modèle suppose que l'équilibre lacune $\leftrightarrow$ bilacune est toujours réalisé tant que la température est supérieure à une température critique θ^* . Si l'on ne tient pas compte des puits, on a les relations suivantes tant que $\theta > \theta^*$:

$$V_2 = \mu(\theta) V_1^2 \quad (1) \quad \text{et} \quad V_1 + 2V_2 = \text{cte} \quad (2)$$

En dérivant la relation (1) par rapport au temps et en supposant que dès

que $\theta < \theta^*$ il n'y a plus formation de bilacunes, on obtient :

$$\left(\frac{d\theta}{dt}\right)_{\theta=\theta^*} = \frac{14 v_1 \exp\left(\frac{S_1^1}{k}\right) \theta^{*2} \left(1 + 48 \exp\left(\frac{\Delta S_2}{k}\right) \exp\left(\frac{B}{k\theta^*}\right) \cdot A\right)^{1/2}}{B \exp\left(\frac{E_m^1+B}{k\theta^*}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_2}{k}\right)}$$

avec $A = V_1 + 2V_2 = \alpha_1(\theta_i) + 2 \mu(\theta_i) \alpha_1^2(\theta_i)$

En tenant compte de la relation qui exprime la vitesse de refroidissement à la température θ soit $\frac{d\theta}{dt} = -v_0 \frac{\theta - \theta_f}{\theta_i - \theta_f}$ on obtient $\theta^* = 500^\circ \text{ K}$.

4.2.4 - Résolution approchée du cas général.

La connaissance de cette température critique θ^* que nous prendrons égale à 700° K permet d'envisager une résolution approchée du cas plus général où l'on tient compte des puits. En effet, si l'on suppose l'équilibre entre lacunes et bilacunes maintenu jusqu'à $\theta = \theta^*$ la résolution des équations est à nouveau possible à température constante pour les paires isothermes compris entre θ_i et θ^* . L'approximation ne s'applique plus pour la fin de la trempe ($\theta < \theta^*$) mais, étant donnée la faible valeur de θ^* et la valeur encore importante de la vitesse de refroidissement à cette température ($\frac{d\theta}{dt} \approx 8000^\circ \text{ s}^{-1}$) il est probable que les concentrations V_1 et V_2 varient assez peu entre θ^* et θ_f . En effet, les échanges entre lacunes et bilacunes deviennent rapidement très faibles en-dessous de 700° K (voir Tableau V) et les pertes sur les puits fixes sont alors négligeables du fait de la mobilité faible de ces défauts aux basses températures.

Les résultats obtenus de cette façon sont portés sur la figure XVI en fonction de l'efficacité des puits ($\bar{n} = 10^6, 10^7, 10^8, 10^9, \infty$). On constate sur ces courbes que l'action des puits n'est notable que lorsque $\bar{n}$ est inférieur ou égal à 10^8 . Dans ce cas, la concentration en bilacunes passe par un minimum pour une température θ_m d'autant plus faible que l'influence des puits est forte. Tant que la température est supérieure à θ_m , la mobilité des défauts est élevée et ceux-ci disparaissent rapidement sur les puits ; au contraire, lorsque la température est inférieure à θ_m , la

perte de lacunes et de bilacunes décroît alors que l'équilibre entre ces défauts se maintient toujours ce qui entraîne un accroissement de V_2 aux dépens de V_1 . Comme nous l'avons dit, les concentrations en défauts libres varient sans doute assez peu entre 700° K et la fin de la trempe ; on peut donc penser que les résultats obtenus à la fin du calcul pour $\theta = \theta^*$ constituent de bonnes valeurs approchées des concentrations réelles à la fin du refroidissement. Nous avons rassemblé ces résultats dans le tableau suivant :

$\bar{n}$	∞	10^9	10^8	10^7	10^6
v_1	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$	$6,42 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$
v_2	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$

Rappelons que ces valeurs ont été calculées en supposant que seules les lacunes et les bilacunes sont susceptibles de se déplacer dans le métal et qu'il ne se forme aucun agglomérat de taille supérieure à la bilacune.

4.2.5 - Insuffisance de ce modèle de calcul.

Comme nous allons le voir, le modèle exposé ci-dessus où l'on ne tient compte que des puits fixes ne permet pas de rendre compte de l'amplitude des stades de revenus obtenus après trempe.

Le nombre de sauts moyen fait par une lacune avant d'atteindre ces puits est, d'après ce qui a été dit, voisin de 10^8 dans le cas des trempes dans l'hélium refroidi. Pour une telle valeur de $\bar{n}$, les calculs précédents font prévoir à la fin de la trempe des concentrations en lacunes et bilacunes respectivement proches de $3 \cdot 10^{-5}$ et $3 \cdot 10^{-6}$. Ces valeurs sont très nettement supérieures à celles que l'on peut déduire de l'amplitude des stades de revenus γ_1 et β ; en effet, si l'on se rapporte par exemple à la courbe isochrone représentée figure VIII, les variations de résistivité

observées durant le revenu sont compatibles avec la présence en fin de trempe de lacunes et de bilacunes en concentrations respectives $0,75 \cdot 10^{-6}$ et $0,25 \cdot 10^{-6}$ (25).

On voit que l'action des dislocations, de la surface et des joints de grains, devrait tout au plus, dans nos expériences, entraîner les deux tiers des défauts créés à haute température. Ce processus ne peut être seul en jeu pendant les trempes que nous avons réalisées puisque le nombre de défauts libres s'y trouve réduit d'un facteur voisin de 100. Il est donc probable qu'il se produit pendant le refroidissement une agglomération de lacunes importante, bien supérieure à ce que laissent supposer les observations de microscopie électronique.

4.3 - ETAT D'AGGLOMERATION DES LACUNES EN FIN DE TREMPE.

4.3.1 - Répartition et taille des amas.

Nous venons de voir que, pour rendre compte de la faible amplitude des stades de revenu attribués à la migration des lacunes et des bilacunes, il paraît nécessaire d'envisager l'existence d'une agglomération importante. En fait, quelques résultats expérimentaux sont également susceptibles d'étayer cette hypothèse :

- Tout d'abord, l'existence du sous-stade γ_2 que certains auteurs interprètent par la dissociation de petits amas contenant quelques lacunes contribue à rendre vraisemblable la formation d'un nombre important d'agglomérats.

- De plus, l'amplitude du dernier stade, δ , semble généralement trop importante pour être due uniquement au revenu des gros amas observés au microscope électronique. Ceci conduit à penser que, dans ce stade, pourraient également se dissocier des amas plus petits et plus nombreux, ce qui pourrait justifier la diminution de résistivité de l'ordre de $10^{-4} \mu\Omega\text{cm}$ observée.

- Enfin, l'argument le plus important en faveur de l'agglomération est la valeur du nombre moyen de sauts effectués par une lacune pendant les recuits isothermes après trempe. Le nombre de sauts trouvé, 10^5 , est en effet très faible et ne peut en aucune façon correspondre à un recuit vers les puits fixes pour lequel on aurait $\bar{n} \approx 10^8$. Par contre, ce résultat s'interprète assez bien si l'on suppose l'existence de petits amas à la fin de la trempe : d'après les calculs que nous avons effectués sans tenir compte de l'agglomération, 70% environ des lacunes créées à haute température doivent être éliminées sur les puits fixes à l'issue du refroidissement. Dans la réalité, une agglomération a lieu qui tend à réduire le nombre de lacunes libres très faible à la fin de la trempe. En conséquence, les lacunes agglomérées doivent représenter au moins 30% des lacunes initialement créées. On doit donc avoir $10^{-4} > c_a > 3 \cdot 10^{-5}$, si c_a est la concentration en lacunes agglomérées.

On peut alors, en utilisant les relations qui relient $\bar{n}$ à une concentration c_p d'amas de p lacunes (§ 4.1.2 b), trouver une répartition d'amas de même taille qui rende compte de la valeur de $\bar{n}$ pour chaque valeur de c_a comprise dans la fourchette $3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$. Par exemple, si $c_a = 3 \cdot 10^{-5}$, on doit avoir une concentration de $3,3 \cdot 10^{-6}$ en amas de 15 lacunes pour que le nombre de sauts prenne la valeur 10^5 ; si $c_a = 10^{-4}$, on obtient la même valeur de $\bar{n}$ avec une concentration de $2 \cdot 10^{-6}$ en amas de 50 lacunes. Les nombres de lacunes ainsi déterminés représentent une valeur approchée du nombre moyen de lacunes renfermées dans un amas. On voit que la taille des amas doit être, en moyenne, très faible quelle que soit la valeur prise par c_a dans l'intervalle considéré : en supposant ces amas sphériques, leur diamètre serait en moyenne voisin de 10 Å. On conçoit alors que les observations de microscopie électronique dont la limite de résolution était de l'ordre de 50 Å n'aient permis de détecter qu'une très faible partie des lacunes agglomérées.

L'agglomération d'une importante fraction des lacunes créées à haute température est donc vraisemblable. Elle semble se produire sous la forme d'une concentration élevée (de l'ordre de 10^{-6}) d'amas de très

faible taille, ce qui incite à croire à une germination de type hétérogène. Il est probable que des observations plus fines de microscopie électronique et des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles permettraient d'obtenir des renseignements supplémentaires sur la répartition et la nature des amas, de même qu'une étude de résistivité plus poussée du stade γ_2 et du stade δ . Toutefois il semble que, pour mieux comprendre ces phénomènes, la meilleure voie soit celle du calcul sur machine des concentrations de défauts à la fin de la trempe, en essayant de tenir compte au maximum des réactions d'agglomération. Mis à part les problèmes posés par le calcul numérique qui, pour l'instant, ne sont pas résolus, le point le plus important sera alors d'avoir une connaissance plus précise des interactions lacune impureté.

4.3.2 - Nature des amas.

Différents auteurs ont essayé, théoriquement, de prévoir la nature des amas résultant de l'agglomération des lacunes. Dans le cas du nickel, SIGLER⁽⁴⁰⁾⁽⁴⁶⁾ puis JOHNSON⁽³⁹⁾ ont cherché quelle est la forme la plus stable d'un amas en fonction du nombre de lacunes qu'il contient.

Différents amas ont été considérés : les cavités, les disques ou platelets de lacunes dans les plans {111}, les tétraèdres de fautes d'empilement, les boucles imparfaites de Frank et les boucles parfaites prismatiques. Les principaux résultats obtenus ont été les suivants :

- un platelet de lacunes se transforme en une boucle de dislocation lorsqu'il contient environ 200 lacunes, c'est-à-dire lorsque son diamètre dépasse $40 \text{ \AA}$ ou $50 \text{ \AA}$.
- les différents types de cavités (tétraèdre, octaèdre, sphère...) ont une énergie de formation comparable, sauf la forme tétraédrique qui serait légèrement moins stable.
- ces cavités sont les défauts les plus stables, tout au moins tant que l'amas contient moins de 10^4 lacunes ; au-delà de 10^5 lacunes, c'est la boucle parfaite prismatique qui a l'énergie de formation la plus faible.

Ces résultats théoriques sont en accord avec un certain nombre d'observations : ainsi, des cavités ont été observées dans le nickel, que ce soit après irradiation⁽²⁰⁾⁽³⁷⁾ ou après trempe lente⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾ ; des boucles de dislocations ont été également obtenues après trempe⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾. Il s'agit le plus souvent de boucles parfaites prismatiques. Nous avons vu que c'est le cas pour le présent travail.

Toutefois certains résultats montrent que les cavités peuvent atteindre des dimensions bien supérieures à celles qui sont prévues par la théorie. Ainsi, LAIDLER⁽³⁵⁾⁽³⁶⁾ rapporte la présence, après trempe lente, de cavités renfermant plus de 10^7 lacunes alors que de telles cavités sont moins stables que des boucles de dislocation renfermant le même nombre de défauts. De même, LORETTO⁽¹⁹⁾ a pu observer après trempe des boucles imparfaites et des tétraèdres bien que les amas les plus stables soient les boucles parfaites et les cavités.

D'après ces résultats, on voit que des cavités visibles au microscope électronique sont surtout formées par irradiation ou par des trempes lentes (vitesse inférieure à $5000^\circ \text{ s}^{-1}$), alors que, dans le cas de trempes plus rapides les défauts visibles sont généralement des boucles de dislocations. Il est possible que lors de nos expériences et de celles de Loretto les contraintes dues à la trempe, en s'ajoutant à l'activation thermique, aient permis l'effondrement des cavités en boucles de dislocations ; au contraire, dans le cas de trempes lentes, ces contraintes étant sans doute plus faibles, les cavités continueraient à croître malgré leur instabilité. Il est plus difficile d'expliquer à l'aide des résultats théoriques la formation de boucles imparfaites et de tétraèdres de fautes d'empilement. Il semble, assez paradoxalement, que l'énergie de faute d'empilement soit plus faible lorsque le métal est plus pur ; en effet, les échantillons dans lesquels Loretto a observé des boucles de Frank et des tétraèdres semblent avoir été plus purs que ceux qui ont été examinés par les autres expérimentateurs. D'après SIGLER et KUHLMANN-WILSDORF⁽⁴⁶⁾, cette diminution de l'énergie de faute d'empilement serait localisée sur les amas. Elle serait due aux impuretés qui, drainées par les lacunes vers

ces amas, tendraient à stabiliser une phase hexagonale, c'est-à-dire abaisseraient l'énergie de faute d'empilement. Même s'il est encore difficile de comprendre exactement pourquoi ce phénomène se produit plutôt dans les métaux les plus purs, il semble que l'énergie de faute pourrait ainsi diminuer très fortement, ce qui permettrait de rendre compte des observations : en utilisant une énergie de faute d'empilement deux fois plus faible que précédemment, les calculs montrent que la stabilité des tétraèdres devient comparable à celle des cavités.

Le critère de formation de tétraèdres serait alors que le rapport de l'énergie de surface sur les plans $\{111\}$ à l'énergie de faute d'empilement soit supérieure à $10^{(46)}$.

Les petits amas qui existent probablement à la fin de nos trempes seraient donc, sans doute, des cavités ou peut-être des tétraèdres de fautes d'empilement. Dans ce dernier cas, leur taille moyenne devrait être de l'ordre de $20 \text{ \AA}$ au lieu de $10 \text{ \AA}$ dans le cas de cavités ; ils pourraient alors dans de bonnes conditions être observables au microscope électronique.

C O N C L U S I O N

Nous avons réalisé des trempes d'échantillons de nickel contenant entre $100 \cdot 10^{-6}$ et $500 \cdot 10^{-6}$ d'impuretés. L'action de ce traitement thermique et des divers revenus a été étudiée soit uniquement par microscopie électronique soit, conjointement, par résistivité électrique et microscopie électronique sur le même échantillon. Les principaux résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

a) Un effet de trempe n'a été décelé par microscopie électronique que lorsque la vitesse initiale du refroidissement est supérieure à un seuil lié à l'efficacité des puits fixes présents dans l'échantillon et, en particulier, à la densité de dislocations. Ce seuil est de l'ordre de $20\,000^\circ \text{ s}^{-1}$ si la densité de dislocations est de 10^8 cm^{-2} . Lorsque la vitesse de refroidissement est supérieure à ce seuil, on observe une faible densité de boucles de dislocations parfaites situées dans les plans cristallographiques (111). Même dans ce cas, aucune action des revenus après trempe sur la configuration des amas n'a pu être décelée de manière significative.

b) Les expériences de résistivité ont permis de retrouver les stades de revenu habituellement attribués à la migration des bilacunes et des lacunes et à la dissociation d'amas. De plus, un autre stade compris entre 325° C et 375° C a été mis clairement en évidence ; il pourrait être dû à la dissociation de très petits amas.

L'amplitude des revenus de résistivité montre que lacunes et bilacunes ne sont conservées à la fin de la trempe qu'en très faible concentration, ce qui explique pourquoi les recuits correspondants sont sans action sur les défauts observés au microscope électronique. D'autre part, les expériences isothermes démontrent que la cinétique du revenu des lacunes et des bilacunes après la trempe est voisine du premier ordre et est de plus très rapide puisque une lacune ne fait en moyenne que 10^5 sauts atomiques avant d'atteindre un puits.

Pour tâcher d'interpréter plus complètement ces résultats, des calculs sur machine de la variation des concentrations en lacunes et bilacunes pendant une trempe ont été effectués en utilisant les valeurs les plus couramment admises des divers paramètres régissant la formation et la migration de ces défauts. On a pu ainsi montrer que la température critique de l'équilibre lacune-bilacune est de l'ordre de 700° K et, en utilisant ce résultat, nous avons pu prouver que l'hypothèse de la seule action des puits fixes pendant la trempe ne suffit pas à rendre compte des résultats expérimentaux. Au contraire, une interprétation assez simple peut en être donnée si l'on suppose l'existence d'une forte agglomération des lacunes pendant la trempe. On est alors conduit à penser que les amas formés doivent être très petits ; leur diamètre moyen serait de l'ordre de $10 \text{ \AA}$ s'il s'agit de cavités, de $20 \text{ \AA}$ dans le cas de tétraèdres de fautes d'empilement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1) HOFFMAN, PIKUS, WARD - *Trans. AIME*, 206, 483 (1956)
- 2) MEECHAN, BRINKMAN - *Phys. Rev.*, 103, 1193 (1956)
- 3) TAKAMURA - *Met. Phys. Soc. Jap.*, 2, 112 (1956)
- 4) SOSIN, BRINKMAN - *Acta Met.*, 7, 478 (1958)
- 5) SCHUMACHER, SCHÜLE, SEEGER - *Z. Naturforschung*, 17a, 228 (1962)
- 6) SIMPSON, SIZMAN - *Z. Naturforschung*, 17a, 596 (1962)
- 7) KRONMULLER, SEEGER, JÄGER, RIEGER - *Phys. Stat. Sol.*, 2K, 105 (1962)
- 8) RIEGER, KRONMULLER, SEEGER - *Z. Metallk.*, 54, 553 (1963)
- 9) SEEGER, KRONMULLER, RIEGER - *Phys. Verhandtl.*, DPG4, 291 (1964)
- 10) BELL - *Acta Met.*, 13, 3, 369 (1965)
- 11) HELLENTHAL-LOTTER - *Int. Conf. of vac. in metals*, Jülich (1968)
- 12) SCHERRER, OCTOR, DEVIOT - *C. R. Ac. Sci.*, 261, 3571 (1965)
- 13) MUGHRABI, SEEGER - *Phys. Stat. Sol.*, 19, 251 (1967)
- 14) SCHERRER, LOZES, DEVIOT - *C.R. Ac. Sci.*, 267, 212 (1968)
- 15) AST, DIEHL - *Phys. Stat. Sol.*, 17, 269 (1966)
- 16) SMALLMAN, WESTMACOTT, COILEY - *J. Inst. Met.*, 88, 127 (1959)
- 17) MADER, SEEGER, SIMSCH - *Z. Metallk.*, 52, 785 (1961)
- 18) GREENFIELD, WILSDORF - *J. Phys. Soc. Jap.*, 18, III, 20 (1963)
- 19) LORETTO, CLAREBROUGH - *Phil. Mag.*, 15, 134 (1967)
- 20) BOURRET, DAUTREPPE - *Phys. Stat. Sol.*, 29, 1, 283 (1968)
- 21) BRIDGEMAN, KISSINGER, HASTEL - *J. Appl. Phys.*, 37, 3317 (1966)
- 22) JÄGER - *Z. Metallk.*, 55, 17 (1964)
- 23) NAKAMURA - *J. Phys. Soc. Jap.*, 16, 2167 (1961)
- 24) SEEGER, SCHOTTKY, SCHUMACHER - *Phys. Stat. Sol.*, 11, 363 (1965)
- 25) SEEGER - *Z. Physik*, 144, 637 (1956)
- 26) REICH - *Mem. Sci. Rev. Met.*, 62, 869 (1965)
- 27) J. LEVASSEUR - *J. appl. Et. Sup.*, Nancy (1964)
- 28) HEADEN - *Electrical resistance of metals*. p. 138, Heywood Books, (1965)
- 29) DAMASK, DIENES - *Point Defects in Metals*. Chap. II, Gordon & Breach (1963)
- 30) VINEYARD - *J. Math. Phys.*, 4, 1191 (1963)

- 31) DOYAMA, KOEHLER - *Phys. Rev.*, 127, 21 (1962)
- 32) OCTOR - *Thèse docteur-ingénieur, Nancy* (1968)
- 33) SCHERRER, LOZES, DEVIOT - *C.R. Ac. Sci.*, 264, 1499 (1967)
- 34) SCHERRER, LOZES, DEVIOT - *Int. Conf. vac. in metals, Jülich* (1968)
- 35) LAIDLER - *Phys. Stat. Sol.*, 32, K127 (1969)
- 36) LAIDLER - *Thèse, Université de Virginie* (1968)
- 37) MASTEL, BRIMHALL - *J. of Nuclear Materials*, 28, 115 (1968)
- 38) KISSINGER - *J. Nuclear Materials*, 28, 118 (1968)
- 39) JOHNSON - *Phil. Mag.*, 16, 141, 553 (1967)
- 40) SIGLER, KUHLMANN-WILSDORF - *The Nature of small defects clusters, Harwell* (1966)
- 41) THOMAS, BELL - *Identification of prismatic dislocations. Lawrence Radiation Lab., Berkeley* (1965)
- 42) HAM - *J. Phys. Chem. of solids*, 6, 335 (1958)
- 43) STREDA - *Int. Conf. vacancies in metals, Jülich* (1968)
- 44) LOMER - *Progress in Metals Phys.*, V.8, 255, Pergamon Press (1959)
- 45) DOYAMA - *Lattice def. in quenched met. Academic Press*, p. 176 (1965)
- 46) SIGLER, KUHLMANN-WILSDORF - *Phys. Stat. Sol.*, 21, 545 (1967)

OUVRAGES GENERAUX :

- FRIEDEL - *Dislocations. Pergamon Press* (1964)
- HIRSCH - *Electron microscopy of thin Crystals. Butterworths (London)* 1965
- DAMASK, DIENES - *Point defects in Metals. Gordon and Breach (N.Y.)* 1963
- QUERE - *Les défauts ponctuels dans les solides.* 1967
- ADDA, PHILIBERT - *La diffusion dans les solides.* 1966
- SAADA - *Microscopie électronique des lames minces cristallines. Masson Paris,* 1966

T A B L E A U X

TABLEAU n° 1

Influence de la vitesse de trempe sur l'agglomération des lacunes

Epaisseur du spécimen	Type de trempe	Température de trempe	Vitesse de trempe ($^{\circ}\text{C s}^{-1}$)	Densité de dislocations	Amas observés	Concentration et taille des amas	Concentration locale en lacunes amassées correspondante.
15 μ	Hélium 20° C	1350	$5 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^7$			
15 μ	Hélium - 196° C	1350	10^4	$5 \cdot 10^7$	Points noirs	$6 \cdot 10^{-11}$ / atome 100 Å	$\sim 3,5 \cdot 10^{-7}$
25 μ	Huile 20° C	1250	10^4	10^8			
10 μ	Hélium - 196° C	1250	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^7$ à 10^8	Boucles de dislocations	$2 \cdot 10^{-10}$ / atome 400 Å	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$
15 μ	Huile 20° C	1300 à 1400	$3 \cdot 10^4$ à $4 \cdot 10^4$	10^8	Boucles de dislocations	$3 \cdot 10^{-10}$ / atome 400 Å	$\sim 10^{-5}$
10 μ	Huile 20° C	1220	10^5	10^9	Quelques boucles (écrouissage?)		

TABEAU n° II

Nombre moyen de sauts effectués par une lacune pendant une trempe à $10^4 \text{ } ^\circ\text{C.s}^{-1}$

Température de trempe	Trempe linéaire jusqu'à 20°C	Trempe exponentielle jusqu'à -196°C
1000°C	$3,1 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^6$
1100°C	$0,94 \cdot 10^7$	$0,98 \cdot 10^7$
1200°C	$2,46 \cdot 10^7$	$2,7 \cdot 10^7$
1300°C	$5,7 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
1350°C	$8,75 \cdot 10^7$	$9,25 \cdot 10^7$
1400°C	$1,24 \cdot 10^8$	$1,275 \cdot 10^8$

TABLEAU n° III

Probabilité qu'une lacune ne rencontre pas de dislocation pendant la trempe

Température de trempe (°C)		1200	1250	1300	1350
Type de trempe					
I	$N = 10^7$ $V = 2,5 \cdot 10^4$ $N/V = 400$ Trempe exponentielle	0,96	0,93	0,914	0,872
II	$N = 10^7$ $V = 10^4$ $N/V = 1000$ Trempe linéaire	0,913	0,86	0,81	0,63
III	$N = 5 \cdot 10^7$ $V = 2,5 \cdot 10^4$ $N/V = 2000$ Trempe exponentielle	0,812	0,75	0,647	0,504
IV	$N = 10^8$ $V = 4 \cdot 10^4$ $N/V = 2500$ Trempe linéaire	0,795	0,70	0,588	0,445
V	$N = 5 \cdot 10^7$ $V = 10^4$ $N/V = 5000$ Trempe exponentielle	0,6	0,45	0,338	0,181
VI	$N = 10^8$ $V = 10^4$ $N/V = 10\ 000$ Trempe linéaire	0,4	0,3	0,12	0,04
VII	$N = 10^9$ $V = 10^5$ $N/V = 10\ 000$ Trempe linéaire	0,4	0,3	0,12	0,04

TABLEAU n° IV

Résultat des revenus isochrones

		spécimen 1 $\rho_z = 0,025 \mu\Omega\text{cm}$				spécimen 2 $\rho_z = 0,026 \mu\Omega\text{cm}$				spécimen $\rho_z = 0,024 \mu\Omega\text{cm}$	
Stade observé	Trempe réalisée	Trempe 1250° C très lente (1mn)	Trempe 1250° C Recuit A	Trempe 1250° C Recuit B	Trempe 1250° C Recuit C	Trempe 1250° C fin du recuit 375°C	Trempe 922° C	Trempe 1250° C	Trempe 1250° C fin du recuit 125°C	Trempe 1250° C	
		amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$) température (° C)
α	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$)	1,5.10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁴	1,8.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁵	6.10 ⁻⁵	9.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻⁴
	température (° C)	25...75	25...75	15...60	0...50	0...50	0...50	0...50	0...50	25...75	25...75
β	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$)	non	1,2.10 ⁻⁴	2,2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	2,4.10 ⁻⁴	non	1.10 ⁻⁴	1,3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻⁴
	température (° C)	observé	125...175	100...175	125...150	125...175	observé	50...125	50...125	75...125	75...125
γ_1	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$)	non	4,5.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴	2,1.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴	non	non	/		1,4.10 ⁻⁴
	température (° C)	observé	200...375	200...300	200...250	225...375	observé	observé			225...300
γ_2	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$)	non	non	7.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁴	/		1,2.10 ⁻⁴	/		1,1.10 ⁻⁴
	température (° C)	observé	observé	325...375	300...375			325...375			350...375
δ	amplitude ($\mu\Omega\text{cm}$)	non	4.10 ⁻⁵	1,1.10 ⁻⁴	1,4.10 ⁻⁴	/		non	/		6,5.10 ⁻⁴
	température (° C)	observé	600...675	475...575	525...650			observé			475...800

TABLEAU n° V

Détermination de la température critique θ^*

$\theta^* \rightarrow$

θ (°K)	v_1	ϕ_1	v_2	ϕ_2
1523	$1,11568 \cdot 10^{-4}$	$1,11568 \cdot 10^{-4}$	$2,935 \cdot 10^{-6}$	$2,935 \cdot 10^{-6}$
1323	$1,09457 \cdot 10^{-4}$	$1,09457 \cdot 10^{-4}$	$3,991 \cdot 10^{-6}$	$3,991 \cdot 10^{-6}$
1123	$1,05575 \cdot 10^{-4}$	$1,05575 \cdot 10^{-4}$	$5,932 \cdot 10^{-6}$	$5,932 \cdot 10^{-6}$
923	$9,7595 \cdot 10^{-5}$	$9,7595 \cdot 10^{-5}$	$9,922 \cdot 10^{-6}$	$9,922 \cdot 10^{-6}$
823	$9,0474 \cdot 10^{-5}$	$9,0474 \cdot 10^{-5}$	$1,3483 \cdot 10^{-5}$	$1,3483 \cdot 10^{-5}$
773	$8,5782 \cdot 10^{-5}$	$8,5661 \cdot 10^{-5}$	$1,5828 \cdot 10^{-5}$	$1,5889 \cdot 10^{-5}$
723	$8,1309 \cdot 10^{-5}$	$7,9793 \cdot 10^{-5}$	$1,8065 \cdot 10^{-5}$	$1,8823 \cdot 10^{-5}$
673	$7,8518 \cdot 10^{-5}$	$7,2724 \cdot 10^{-5}$	$1,9461 \cdot 10^{-5}$	$2,2358 \cdot 10^{-5}$
623	$7,7539 \cdot 10^{-5}$	$6,4376 \cdot 10^{-5}$	$1,9950 \cdot 10^{-5}$	$2,6532 \cdot 10^{-5}$
573	$7,7350 \cdot 10^{-5}$	$5,4810 \cdot 10^{-5}$	$2,0045 \cdot 10^{-5}$	$3,1315 \cdot 10^{-5}$
523	$7,7329 \cdot 10^{-5}$	$4,4304 \cdot 10^{-5}$	$2,0055 \cdot 10^{-5}$	$3,6568 \cdot 10^{-5}$
203	$7,7328 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-7}$	$2,0056 \cdot 10^{-5}$	$5,8972 \cdot 10^{-5}$

F I G U R E S

FIGURE : I

PORTE ECHANTILLON.

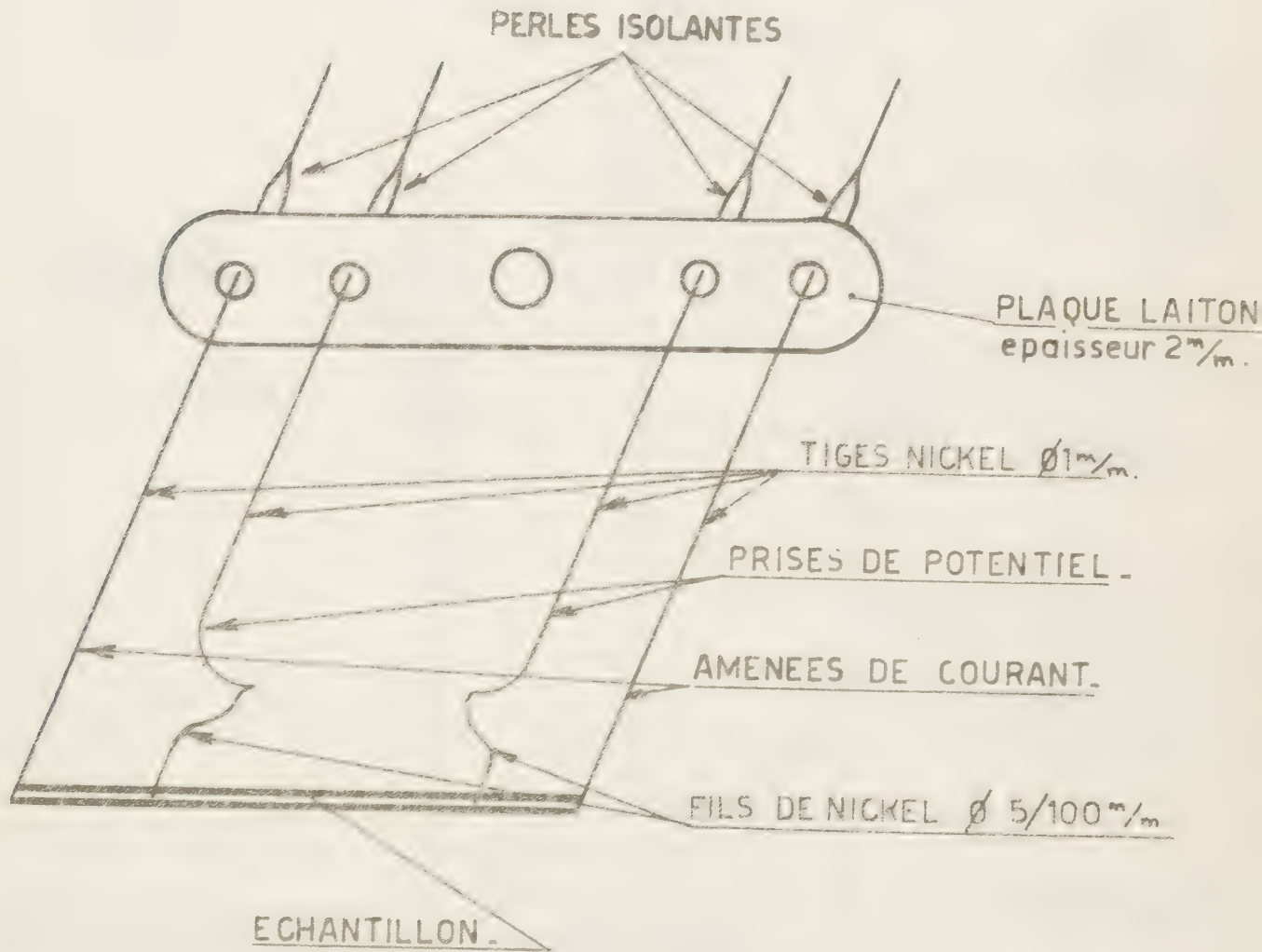


FIGURE : II.

APPAREIL DE TREMPE DANS L'HUILE.

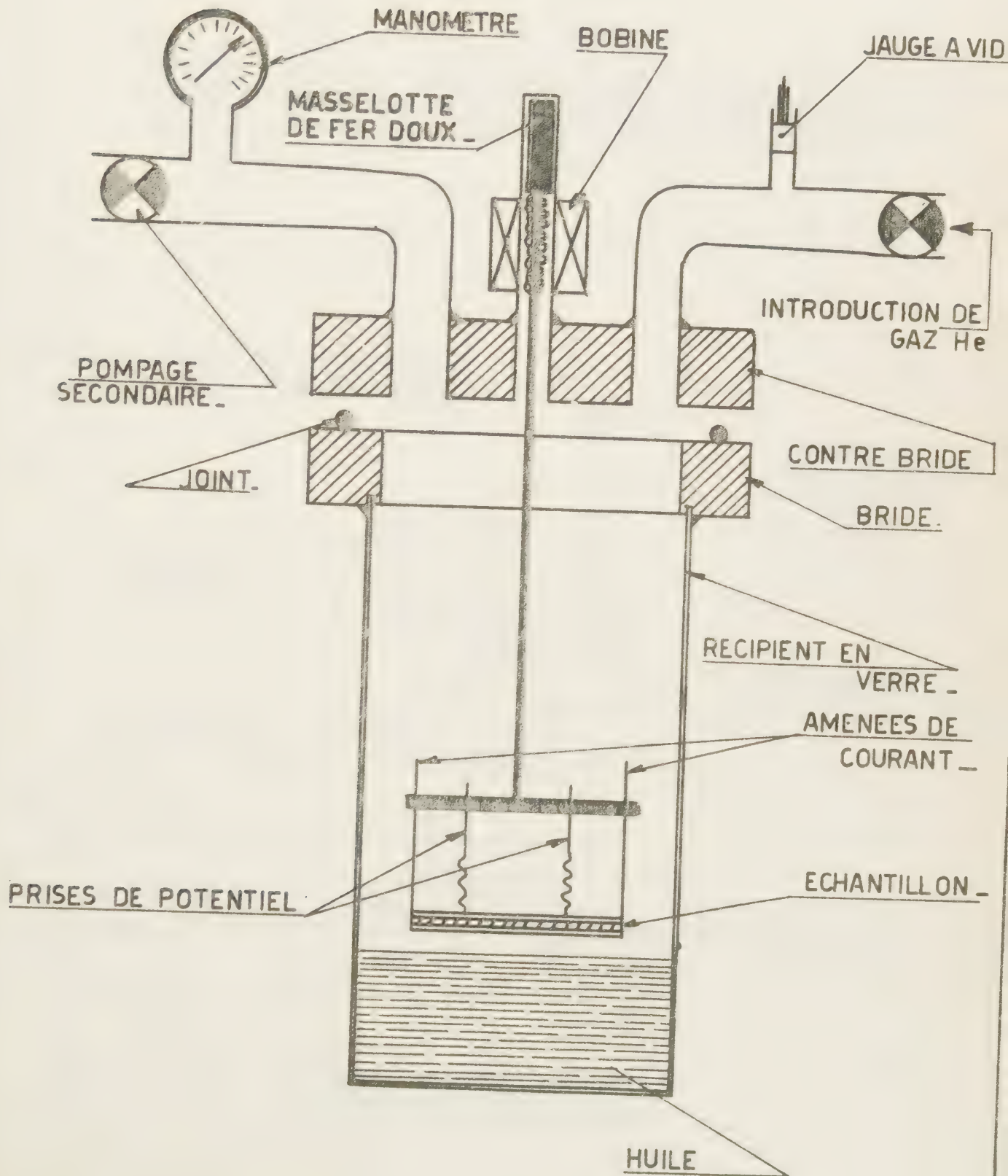


FIGURE: III_

METHODE DE COUPURE DU COURANT
ET DE MESURE DES VITESSES DE TREMPE _

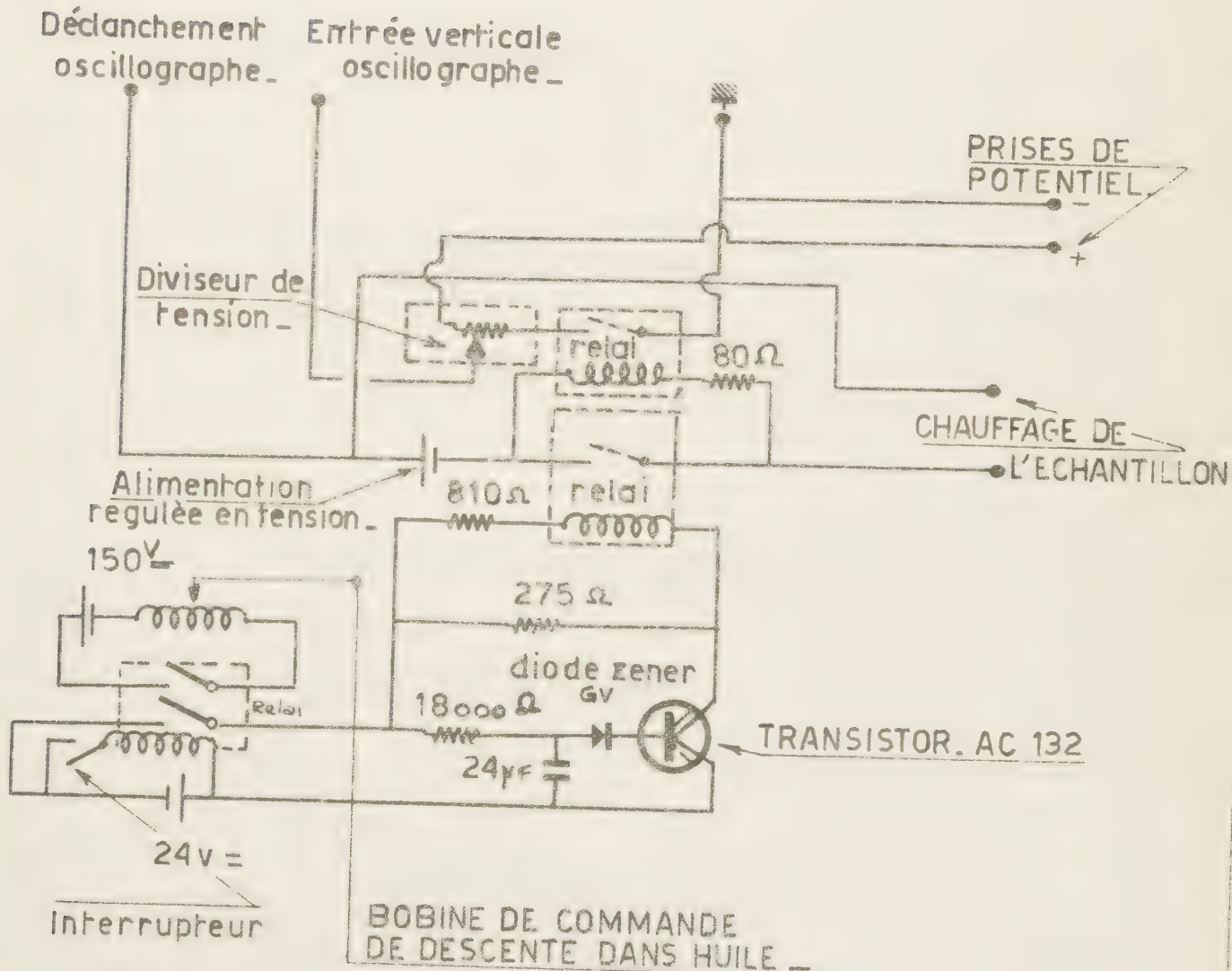


FIGURE: IV_

COURBES DE REFROIDISSEMENT DANS L'HUILE_

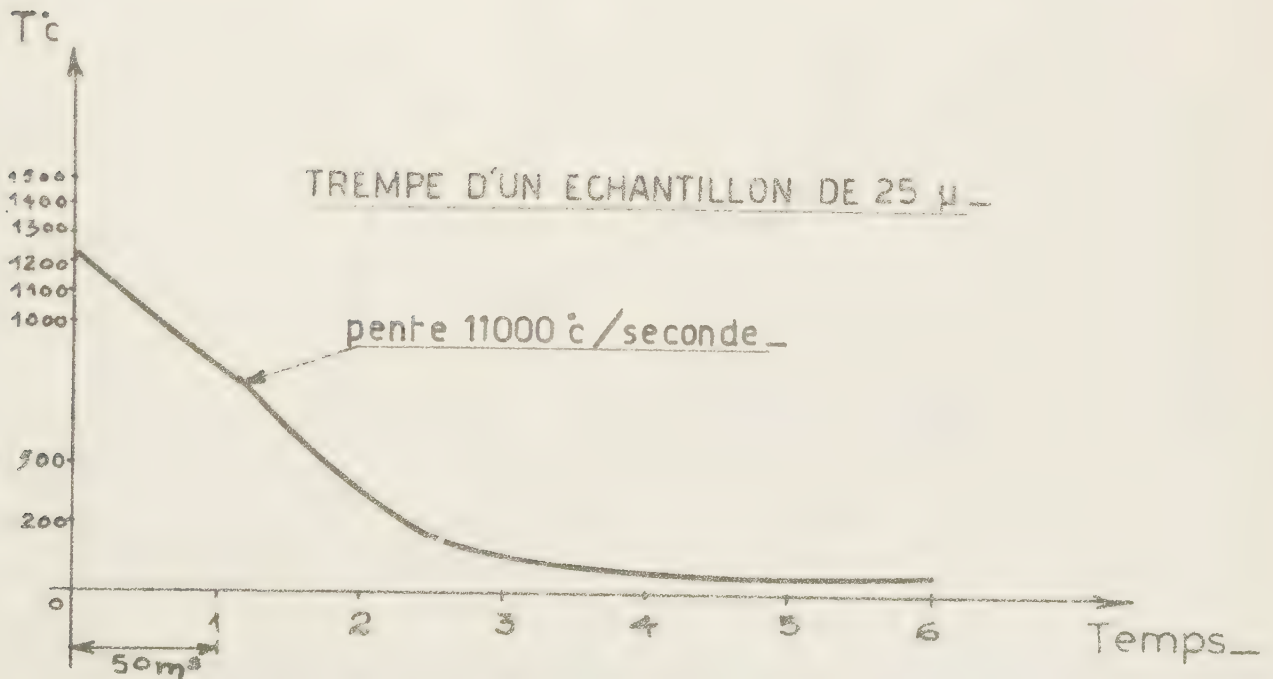
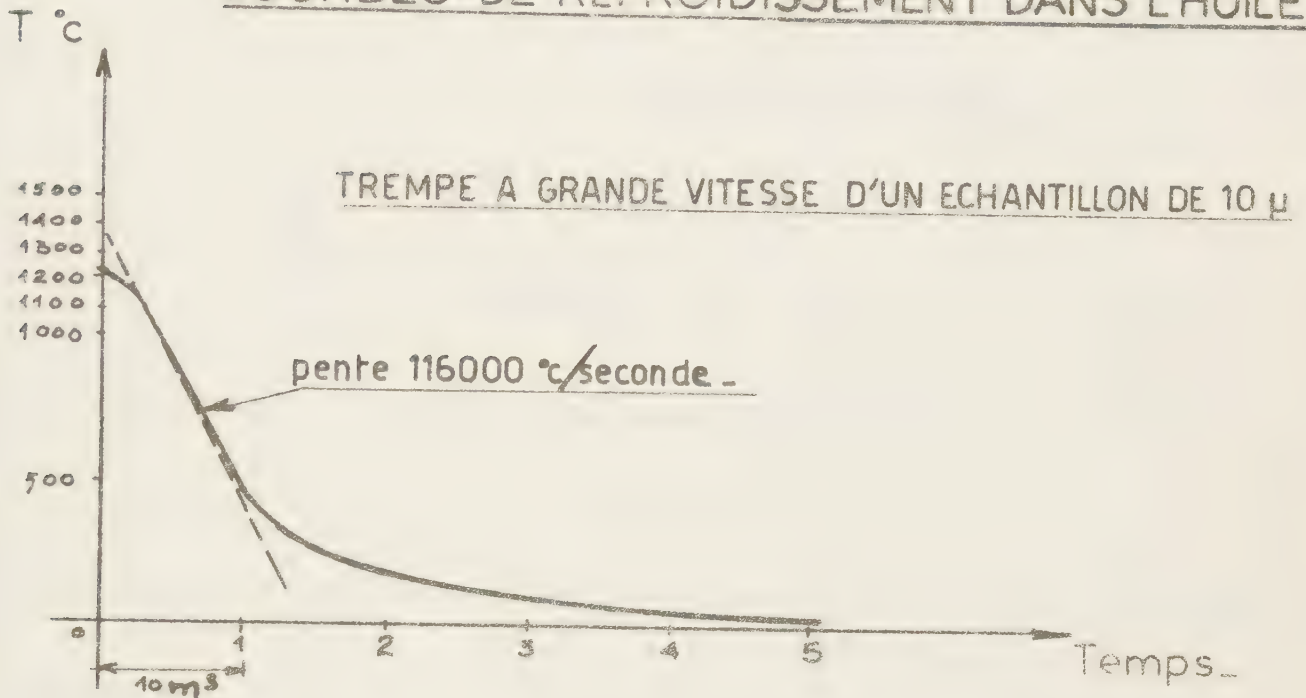


FIGURE: V.

INTENSITE DU COURANT D'ELECTROLYSE EN FONCTION
DE LA TENSION AUX BORNES DE LA CELLULE ELEC-
TROLYTIQUE —

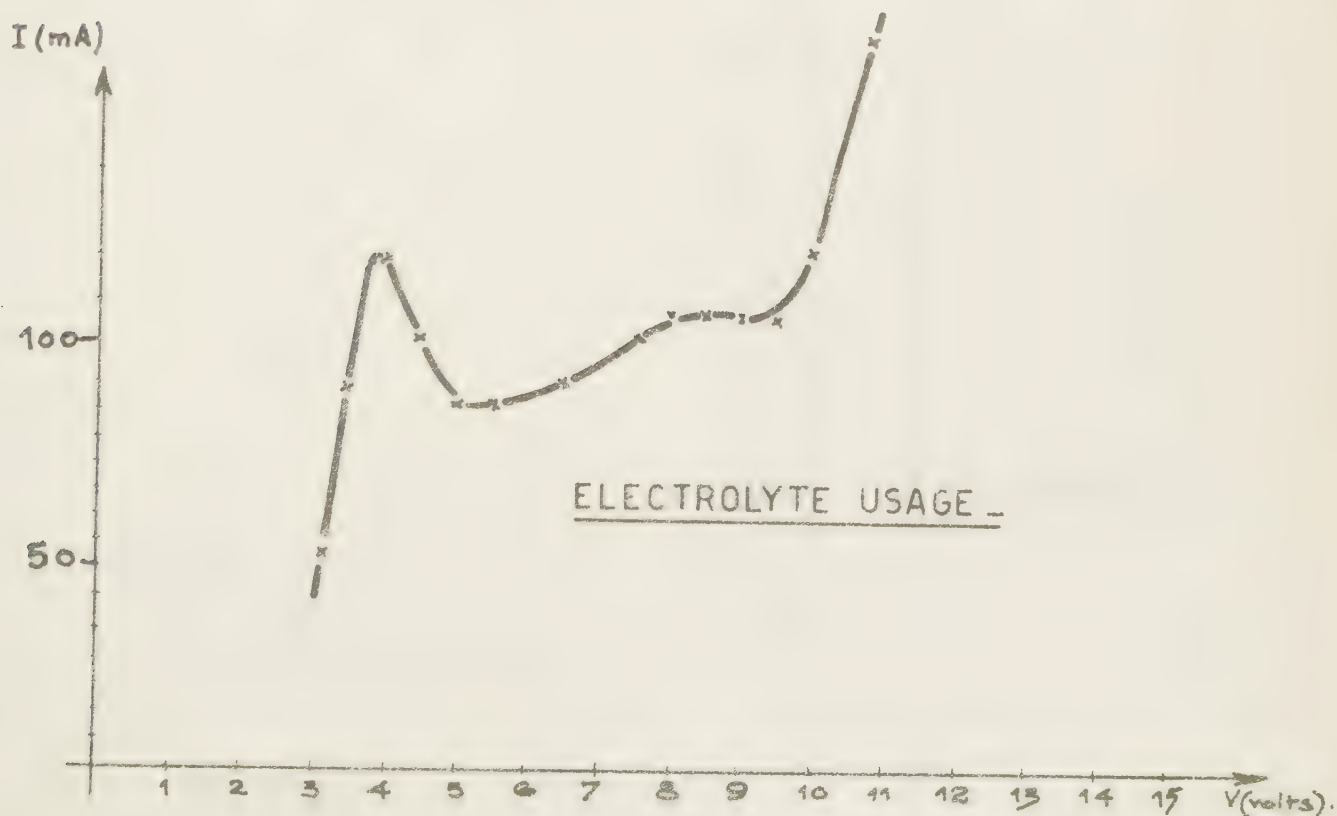
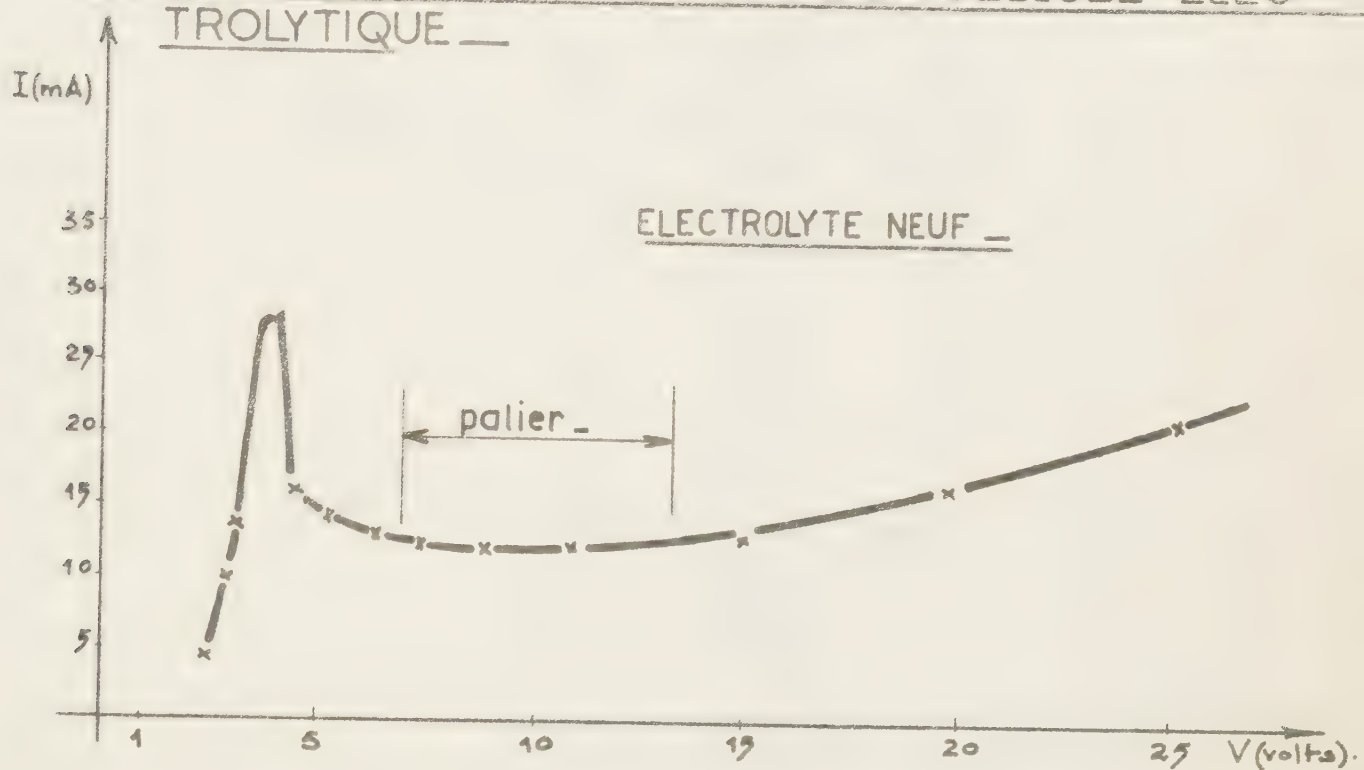


FIGURE: VI_

CAPSULE
DE
TREMPE_

POMPAGE_



ECHANTILLON_

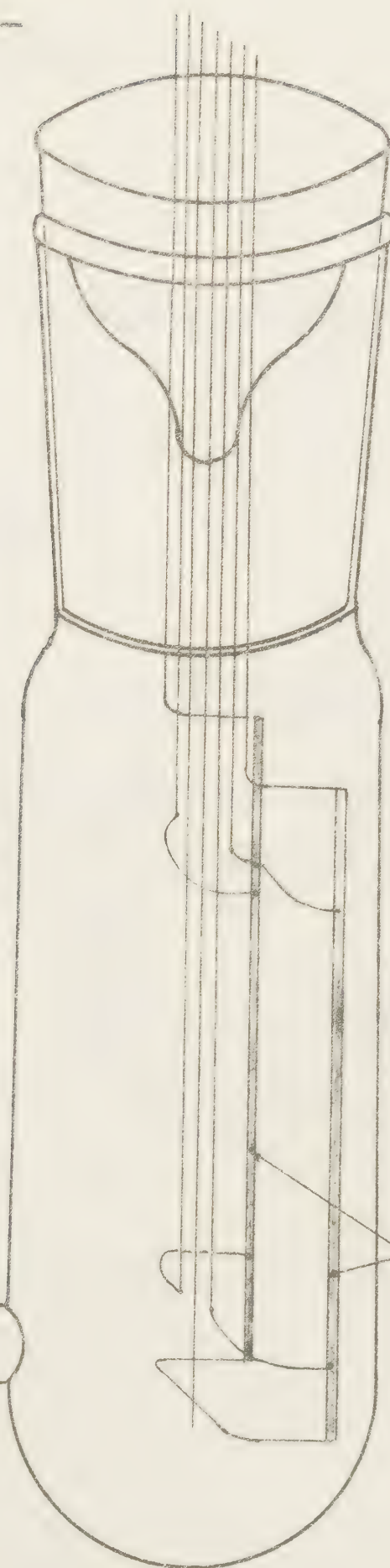


FIGURE: VII _

SCHEMA DE L'INSTALLATION _

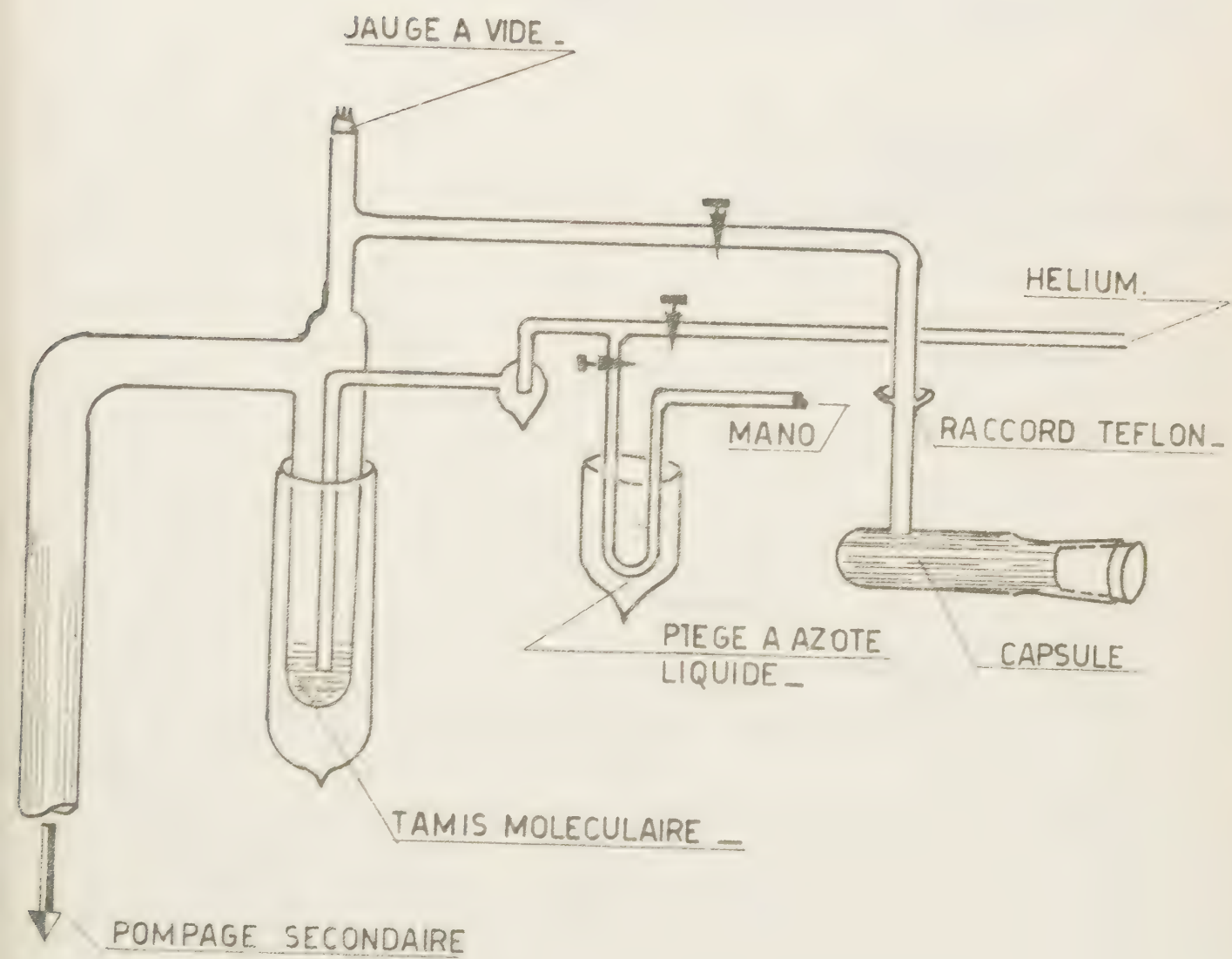


FIGURE : VIII _

ECHANTILLON N° 1 _

$\Delta \rho \cdot 10^{11} (\Omega \text{ cm})$

RESISTIVITE RESIDUELLE A 77°K = 0,525 $\mu\Omega \text{ cm}$ _

TREMPE DEPUIS 1250 °c _

VITESSE INITIALE DE TREMPE 22 300 °c seconde _

ISOCHRONE B _

TEMPS DE CHAUFFAGE 5 mn à chaque
TEMPERATURE _

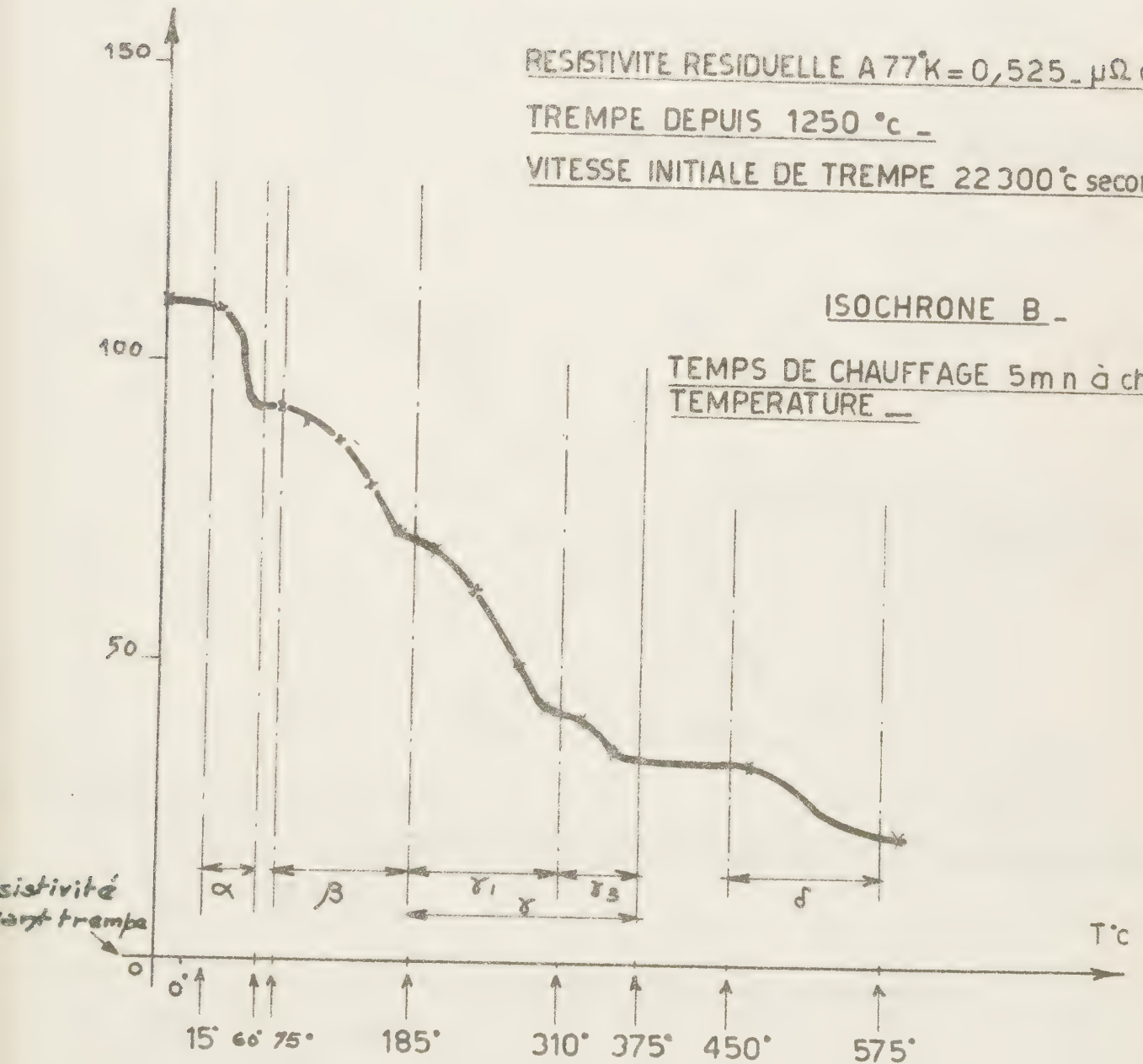
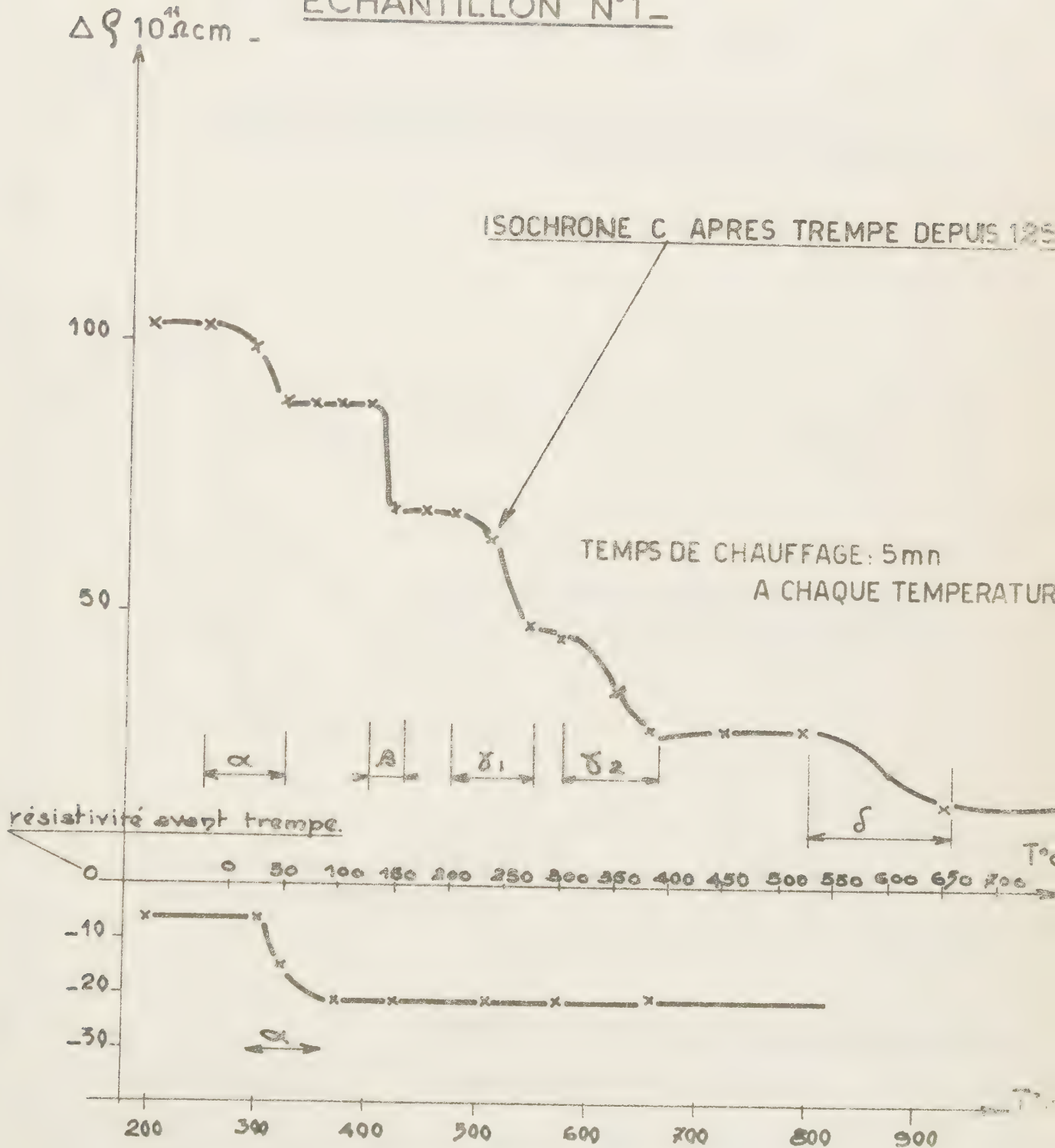


FIGURE: IX _

ECHANTILLON N°1 _



ECHANTILLON N°1 _ ISOCHRONÉ APRES REFROIDISSEMENT LENT
(une minute) DEPUIS 1250°c _ isochrone à blanc _

FIGURE X_

ECHANTILLON N° 2_

ISOCHRONE APRES TREMPE DEPUIS 922°C _

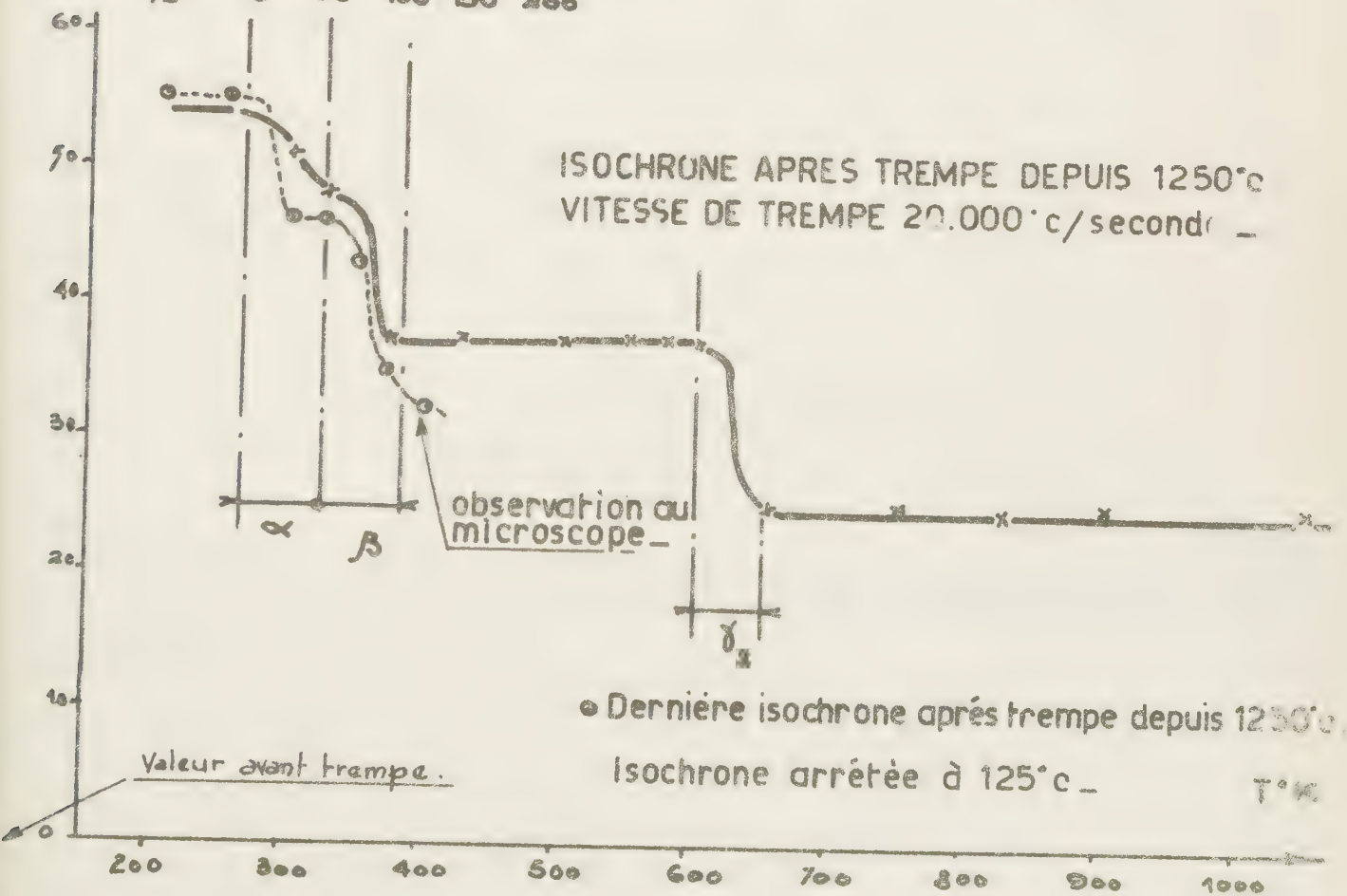
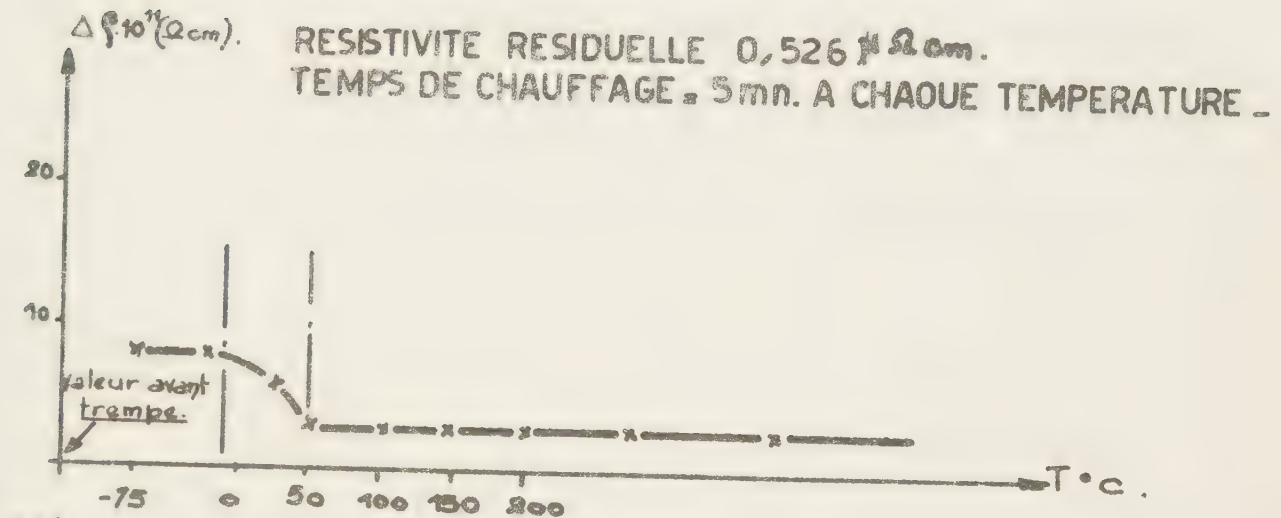


FIGURE XI _

ECHANTILLON N° 1 _

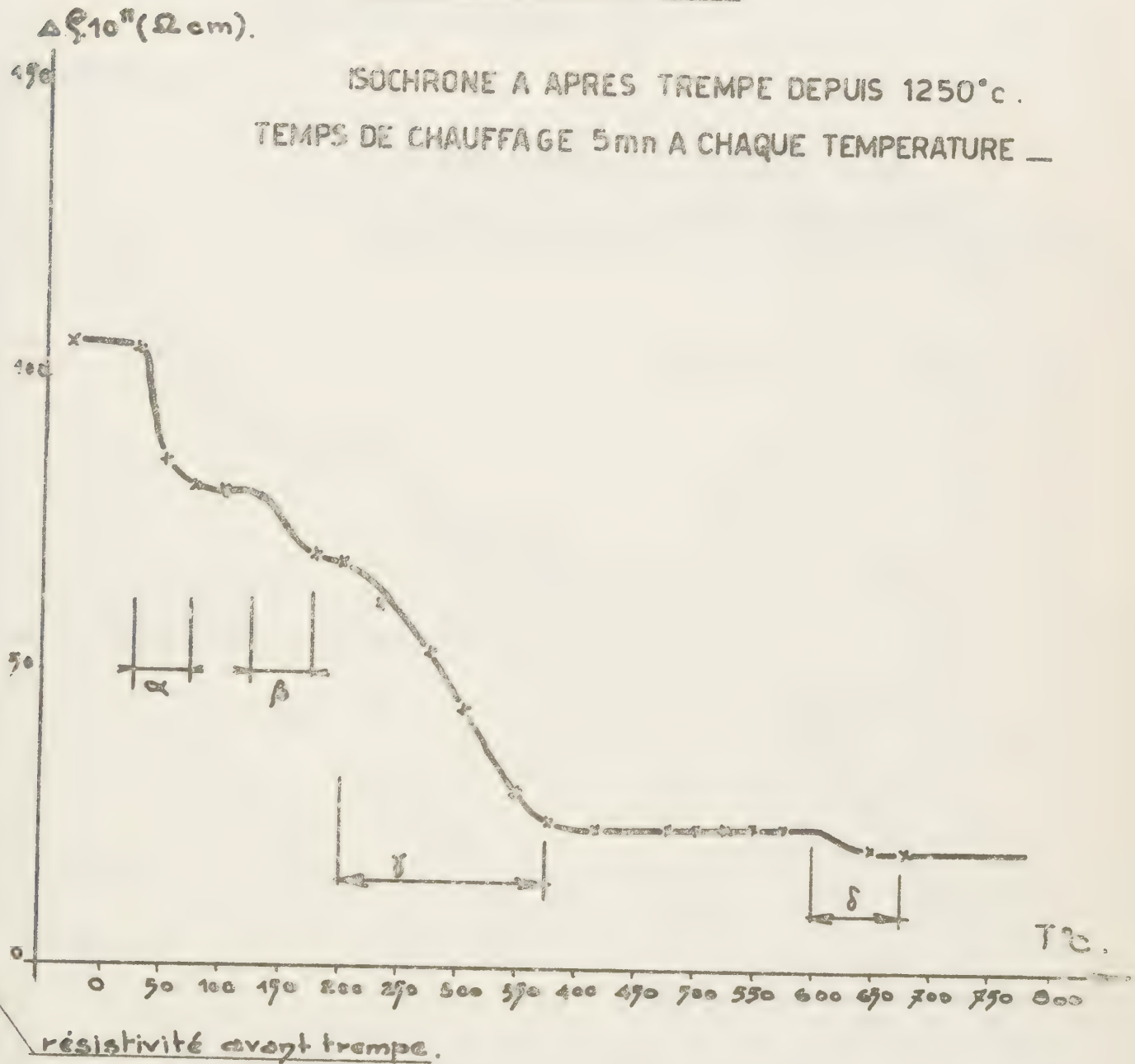


FIGURE : XII _

ECHANTILLON N°3_

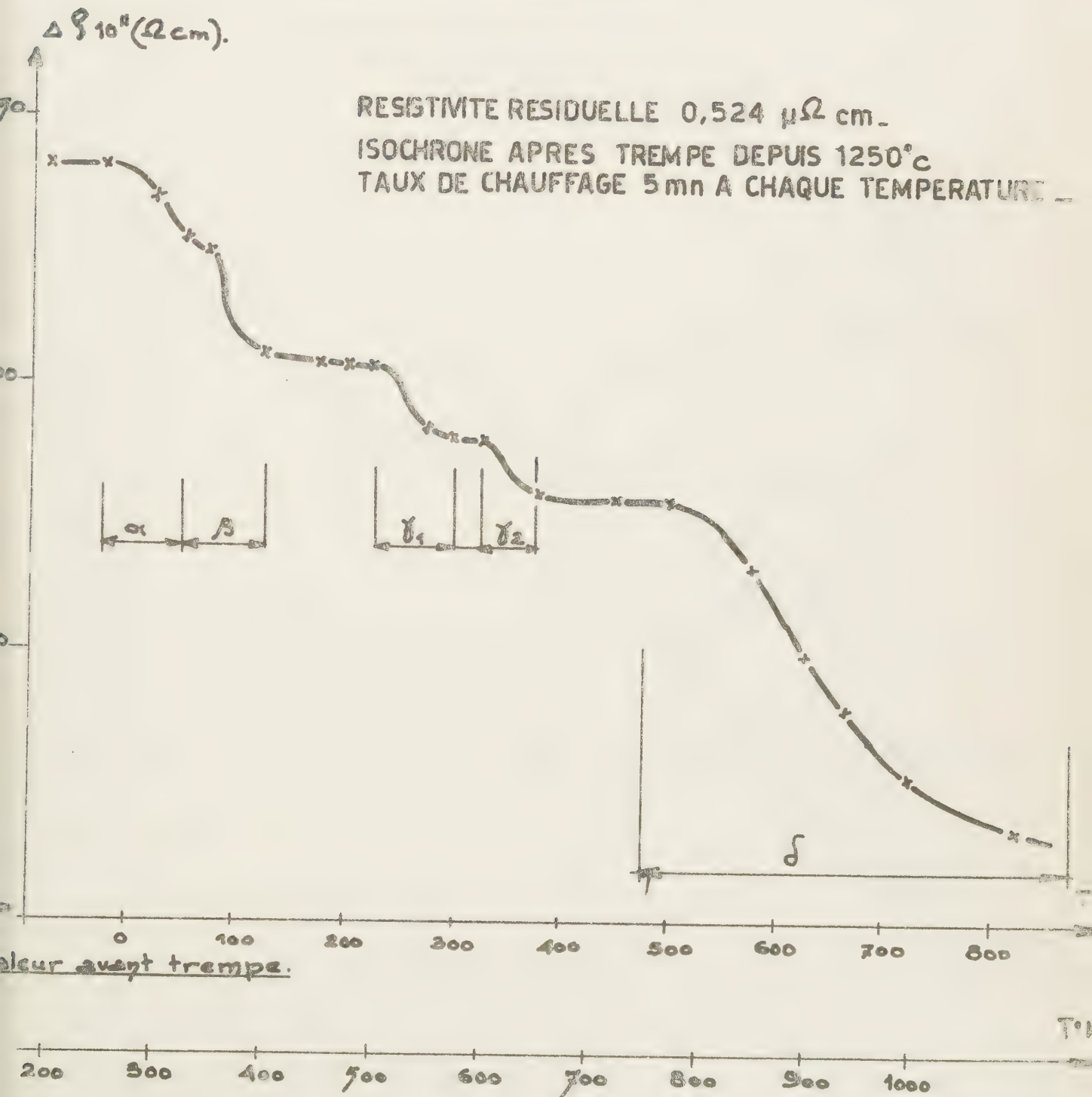


FIGURE XIII.

ISOTHERMES DANS LE STADE β .

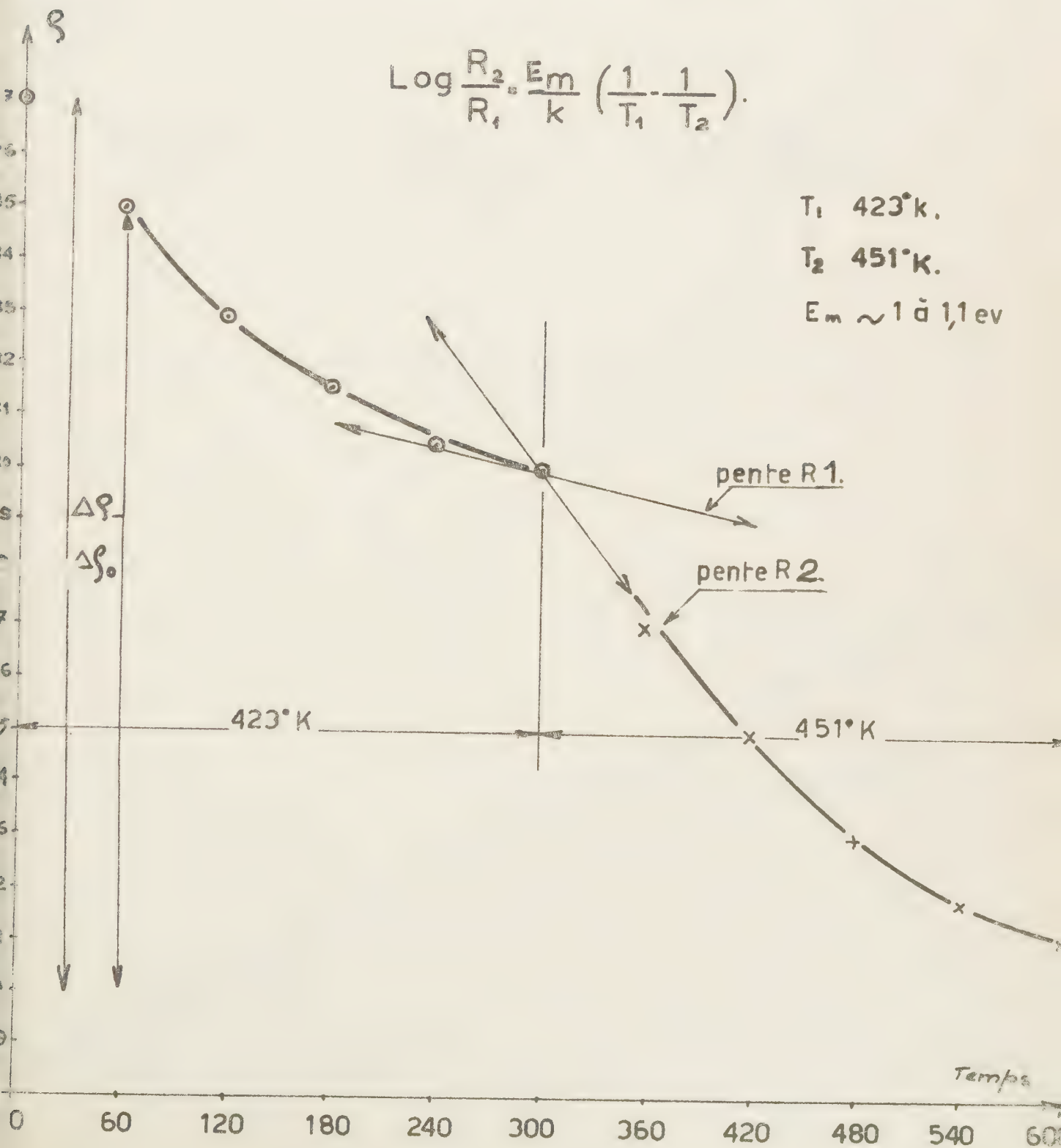


FIGURE XIV

COURBES $\text{Log } \frac{\Delta \rho_0}{\Delta \rho} = f(t)$.

$\text{Log } \frac{\Delta \rho_0}{\Delta \rho}$

○ 423° K

$\tau_0 = 480 \text{ sec.}$

$$\text{Log } \frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_0} = -\frac{t}{\tau_0}$$

x 451° K

$\tau_0 = 160 \text{ sec.}$

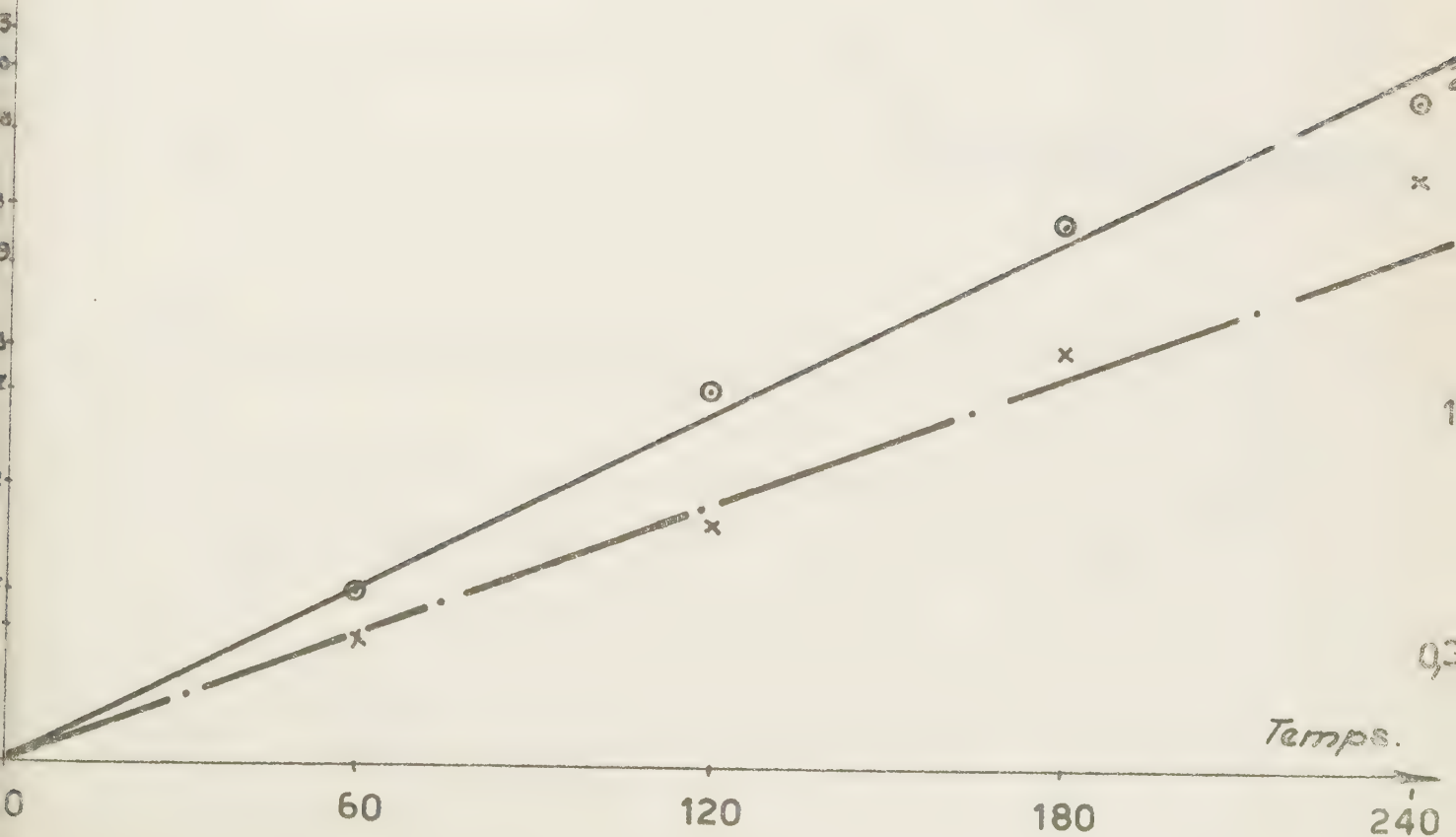


FIGURE: XV_

$\Delta \rho 10^4 \text{ cm.}$

ECHANTILLON N°1_

DERNIER RECUI IT ISOCHRONE

100

50

0

-75

0

50

100

150

200

250

300

350

400

T°C

200

300

400

500

600

700

800

T°K

OBSERVATION AU MICROSCOPE.

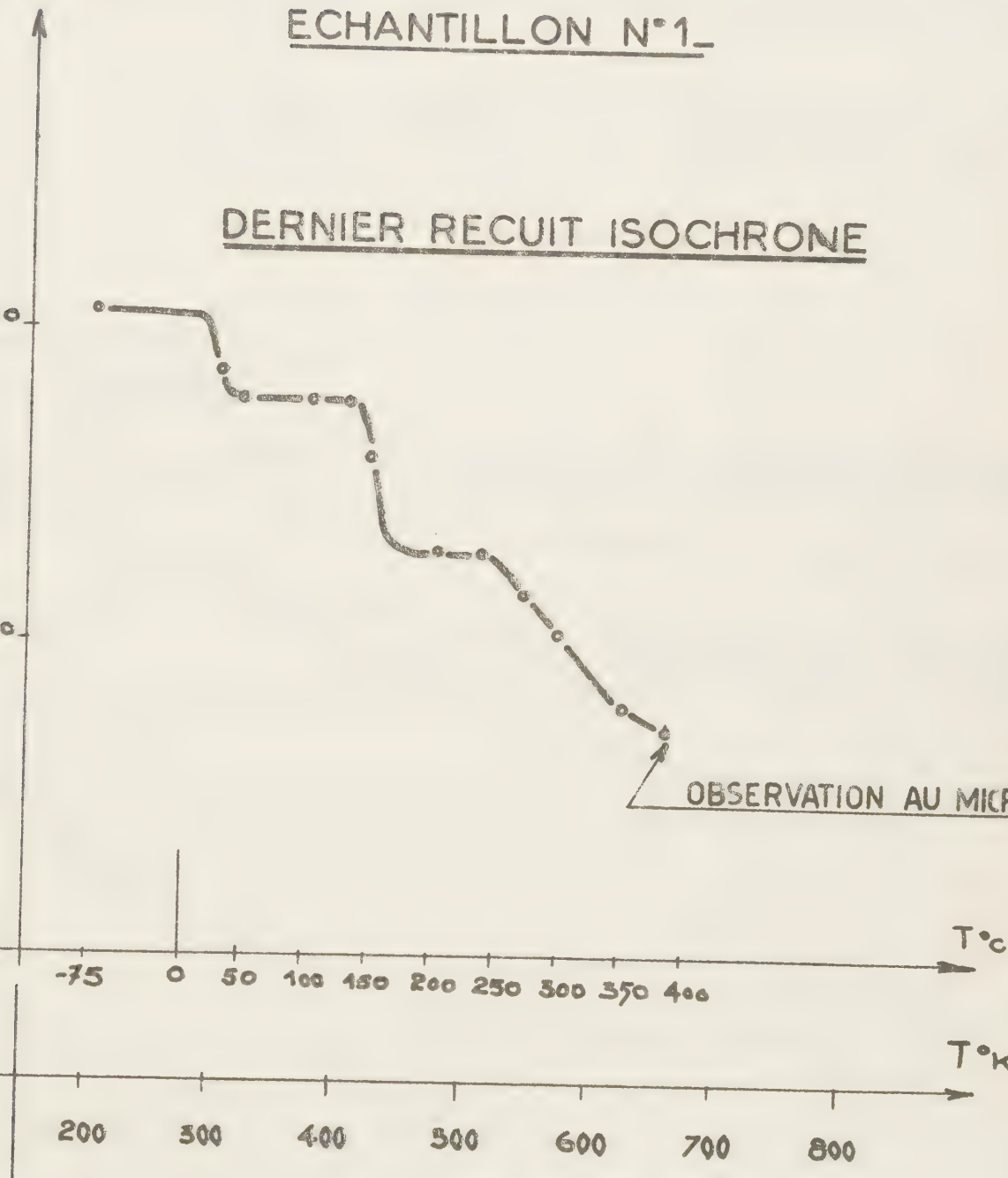
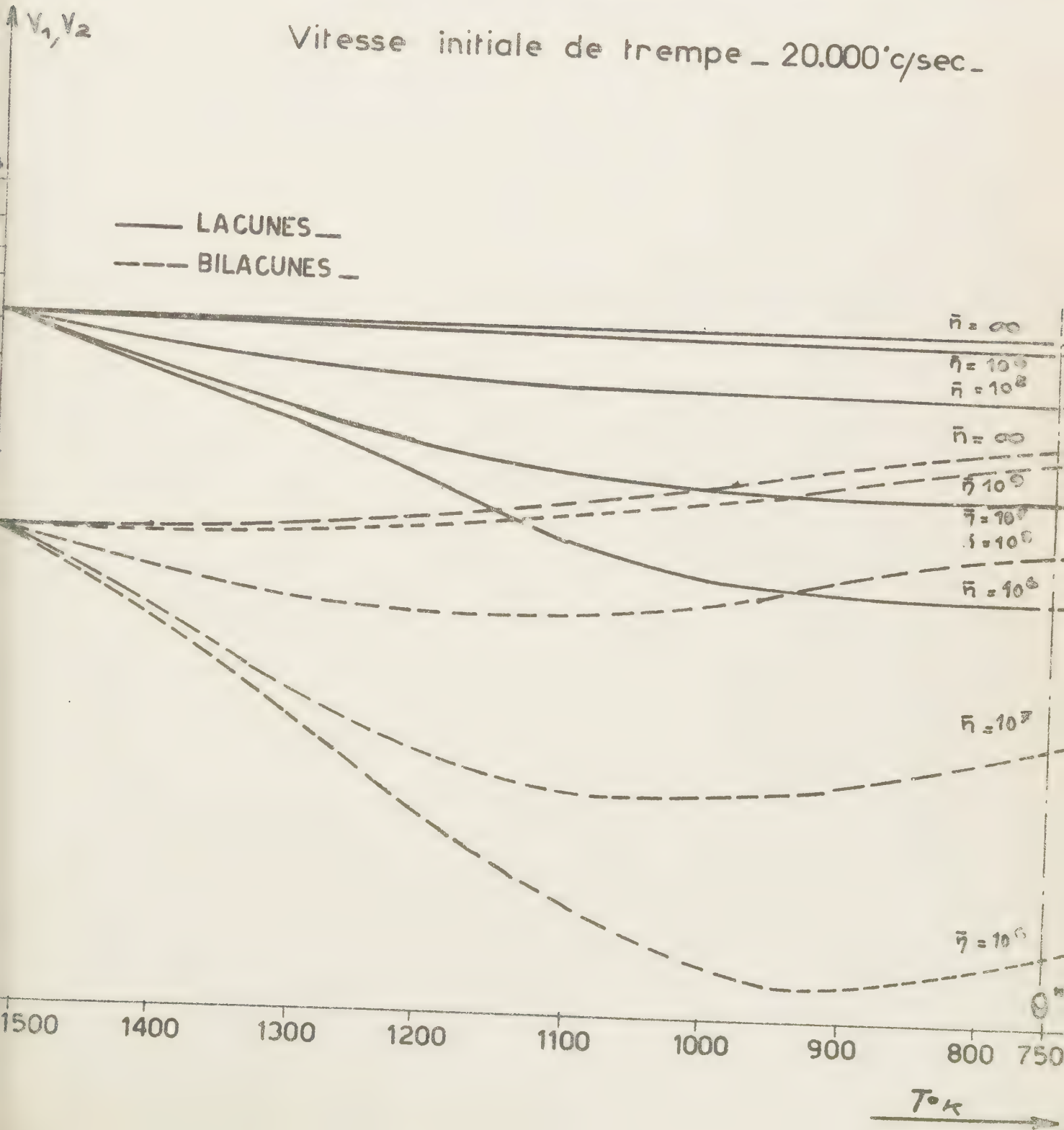


FIGURE : XVI _

VARIATION DES CONCENTRATIONS EN LACUNES
ET BILACUNES PENDANT UNE TREMPE EXPONENTIELLE
EN FONCTION DE L'EFFICACITE DES PUIXS FIXES _



P L A N C H E S

- 1 - Echantillon d'épaisseur $15\ \mu$ trempé depuis 1350°C par coupure du courant dans l'hélium refroidi à 78°K puis recuit 60 minutes à 350°C . Vitesse de trempe $10^4\ ^{\circ}/\text{sec}$; $\eta = 13,5$.
- 2 - Echantillon d'épaisseur 15μ trempé depuis 1340°C dans l'huile puis recuit 60 mn à 350°C ; $\eta = 13,1$; Vitesse de trempe de l'ordre de $80\ 000$ à $40\ 000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$.
- 3 - Autre zone de l'échantillon précédent.
- 4 - Echantillon d'épaisseur 10μ trempé depuis 1220°C dans l'huile. Vitesse de trempe de l'ordre de $10^5\ ^{\circ}\text{s}^{-1}$; $\eta = 13,3$. La densité de dislocations est $\rho \neq 10^9/\text{cm}^2$.
- 5 - Echantillon n° 1, épaisseur $10\ \mu$, trempé depuis 1250°C à $20\ 000^{\circ}\text{s}^{-1}$ après un revenu isochrone jusqu'à 375°C .
- 6 - Echantillon n° 2, épaisseur $10\ \mu$, trempé depuis 1250°C à $20\ 000^{\circ}\text{s}^{-1}$ après un revenu isochrone jusqu'à 125°C .
- 7 - Autre zone de la lame mince précédente $\vec{g} = \langle 020 \rangle$
- 8 - Même zone que sur la photo 7 $\vec{g} = \langle 002 \rangle$
- 9 - Echantillon n° 2 après un recuit supplémentaire de 30 mn à 250°C .
- 10 - Autre zone de la lame mince précédente.
- 11 - Echantillon n° 3, épaisseur 10μ , trempé depuis 1250°C à $20\ 000^{\circ}\text{s}^{-1}$.
- 12 - Même échantillon après un recuit supplémentaire de 30 mn à 100°C .

PHOTO n°1_

0,5 μ

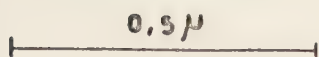


PHOTO n°2_

1 μ

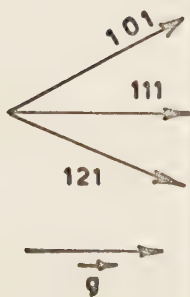


PHOTO n 3.

0,5 μ

PROJECTIONS DES
DIRECTIONS $\langle 110 \rangle$



PHOTO n° 4

1 μ



PHOTO n°5_

0,5 μ

PHOTO n°6_

0,4 μ

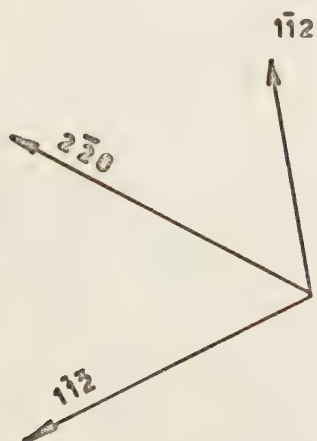


PHOTO n° 7

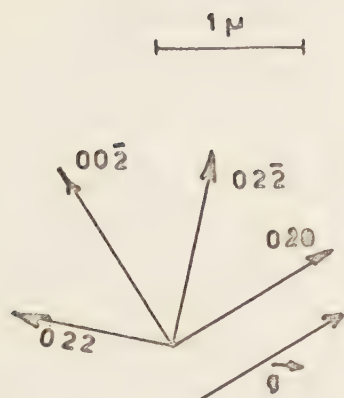


PHOTO n° 8

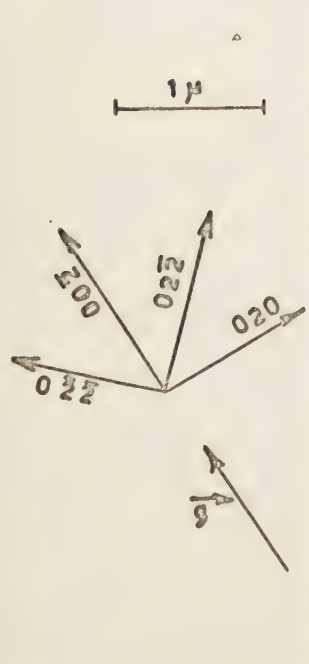


PHOTO n°9_

1 μ

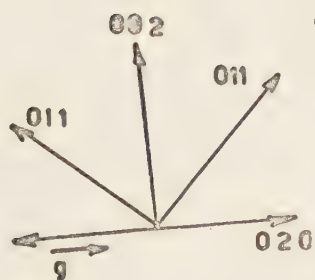


PHOTO n°10_

1 μ

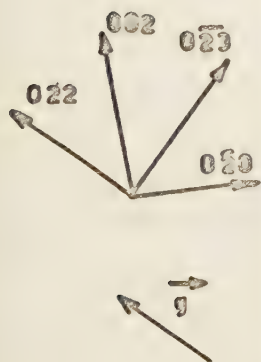


PHOTO n°11.

1 μ

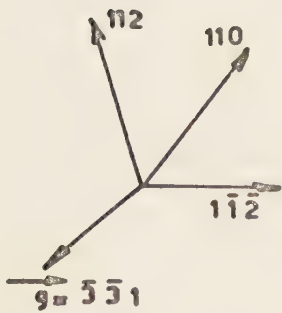
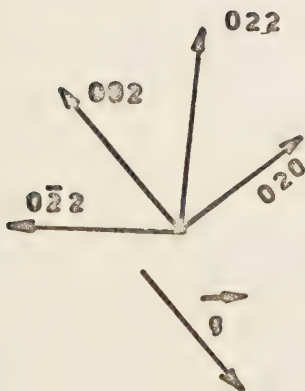


PHOTO n°12.

1 μ



DEUXIEME THESE

Théorie électronique des métaux de transition d'après ENGEL
et BREWER.

Vu et Approuvé

Nancy, le 12 novembre 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

